

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAURÍCIO MARLON MAZUR

DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES FUNCIONAIS COM FILMES DE
TITÂNIO, PARA ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS “OUTDOOR”,
UTILIZANDO A TÉCNICA DE PLASMA PULSADO “MAGNETRON
SPUTTERING” (PMS)

CURITIBA

2018

MAURÍCIO MARLON MAZUR

DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES FUNCIONAIS COM FILMES DE
TITÂNIO, PARA ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS “OUTDOOR”,
UTILIZANDO A TÉCNICA DE PLASMA PULSADO “MAGNETRON
SPUTTERING” (PMS)

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Doutor. Área de
concentração: Engenharia e Ciência dos
Materiais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella
Coorientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M476d

Mazur, Maurício Marlon

Desenvolvimento de superfícies funcionais com filmes de titânio, para isoladores elétricos cerâmicos outdoor, utilizando a técnica de plasma pulsado Magnetron Sputtering (PMS) / Maurício Marlon Mazur. – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Kleber Franke Portella – Coorientador: Sidnei Antonio Pianaro.

1. Isoladores e isolamentos elétricos. 2. Filmes finos. 3. Plasma. 4. Hidrofobicidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Portella, Kleber Franke. III. Pianaro, Sidnei Antonio. IV. Título.

CDD: 621.31937

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MAURICIO MARLON MAZUR** intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES FUNCIONAIS COM FILMES DE TITÂNIO, PARA ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS OUTDOOR, UTILIZANDO A TÉCNICA DE PLASMA PULSADO MAGNETRON SPUTTERING (PMS)**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 17 de Agosto de 2018.

KLEBER FRANKE PORTELLA
Presidente da Banca Examinadora

EVALDO TONIOLO KUBASKI
Avaliador Externo

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno

SERGIO MAZUREK TEBCHERANI
Avaliador Externo

VITOR DO SWINKA FILHO
Avaliador Interno

AGRADECIMENTO

Inicialmente, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Kleber Franke Portella pela amizade, orientação e idealização deste trabalho, nas inúmeras dicas, caminhos e oportunidades de crescimento pessoal e profissional proporcionados pelos projetos P&D aos quais participei.

Ao Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro, pela amizade, coorientação, idealização, supervisão e participações de projetos de desenvolvimento na UEPG.

Agradecer à minha esposa Viviane Teleginski Mazur, pelo amor e compreensão nesta jornada da pós-graduação. Pelo incentivo, paciência e exemplo de dedicação na carreira de professora e pesquisadora.

Gostaria de agradecer, também, o incentivo e carinho de minha família. Do apoio incondicional de minha mãe Liria Mazur, das conversas divertidas e do café com minha irmã Marili Scheibel, das inúmeras caronas para São Paulo, com a Celso Tur, de meu cunhado Celso Scheibel e das cervejas artesanais em momentos de descontração com meu irmão Marcelo Mazur. Também, gostaria de agradecer o carinho de meus sobrinhos Matheus, Larissa, Maria Luiza e Natália.

Aos professores, coordenação e demais funcionários do Programa de engenharia e ciências dos materiais – PIPE – UFPR.

Aos Institutos Lactec, departamento de Estruturas Civas, pelo apoio financeiro no início do projeto e caracterizações realizadas pelo técnico Bruno E. Ribeiro.

Agradecimento ao apoio financeiro, em infraestrutura, recursos humanos em IT da ELEJOR P&D 2945-0004/2013. À COPEL, P&D 6491-0301/2013 e CNPq Lei 8010/90, (FEG SEM) LI 14/4271063-7, DI 14/2190047-7; à Coelba (Companhia de eletricidade da Bahia), Aneel (Agência Nacional de Energia Elétrica), projeto P&D 0047-0047/2011, CAPES, CNPq/PIBIT e CNPq Lei 8010/90, DI 14/2190047-7, LI 14/4271063-7, CNPq, bolsa produtividade em desenvolvimento tecnológico e extensão inovadora, processo 302672/2016-8, INCTMN, para a realização desta pesquisa.

Ao departamento de engenharia de materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa por disponibilizar as instalações laboratoriais e o equipamento de plasma utilizado neste trabalho.

Ao laboratório multiusuário, Clabmu, por disponibilizar as técnicas utilizadas neste trabalho, em especial aos técnicos: Dr. André Assman pelas caracterizações Raman; Rachel Gouvea pelas análises de AFM e a Vanessa Parise Chagury pela paciência na obtenção de imagens de FEG.

A meu amigo Rafael Teleginski, pelo auxílio nas correções dos artigos e traduções realizadas. Aos amigos Paulo Roberto Kruchinski Duarte e Ciro Schumutzler pelas conversas técnicas durante o desenvolvimento do sistema rotacional. Aos amigos e técnicos Douglas W. Migliorini e Dr. Milton Michel pelas valiosas informações e momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro Junior, pela execução do sistema de aquisição *in situ*. Em anexo uma homenagem na Figura 30.

Ao Prof. Dr. Doutor Eduardo Pereira, pelas inúmeras caronas entre Ponta Grossa e Curitiba.

Ao Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza pelas inúmeras conversas e dúvidas sanadas a respeito de sistemas de plasma e resultados.

Aos amigos Dr. Hudson Haskel e Dr. Ederson Pauleti, pelo suporte oferecido quando precisei estar em Curitiba e também pelas conversas e discussões.

Ao colega Dr. Lucas F. Lima pelas aferições de quatro pontas realizadas no laboratório de dispositivos nanoestruturados. À Prof^a Dr^a Lucimara Stolz Roman que disponibilizou o laboratório e pontas de AFM para aquisição das primeiras varreduras. À Prof^a Doutora Camilla K. B. Q. M. de Oliveira por ter realizado imagens de AFM em testes iniciais dos filmes depositados e pela disponibilidade do equipamento ao Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin.

Ao Prof. Dr. Dante H. Mosca pela disponibilidade da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – XPS.

Aos amigos que fiz em São José dos Campos, no Instituto de estudos avançados IEAv e ITA. Ao INPE por disponibilizar análises para a pesquisa, aos técnicos João Paulo Machado e Sérgio Mineiro.

Aos professores que participaram das bancas Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães (Banca de projeto) e Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho (banca de projeto e qualificação) e Prof^a. Dr^a. Neide Kuromoto (qualificação) pelas valiosas sugestões durante o processo de desenvolvimento do trabalho.

E, a todos que participaram e contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta tese.

RESUMO

Isoladores elétricos cerâmicos possuem duas funções quando utilizados na transmissão de energia elétrica: isolamento elétrico e suporte mecânico dos cabos. Sua função isolante é afetada quando exposto em ambientes sujeitos a intempéries naturais ou artificiais como: regiões marítimas, desérticas, industriais e etc. Os isoladores elétricos cerâmicos apresentam uma superfície hidrofílica, a qual corrobora com a formação de filmes de poluição em condições de umidade. Esses filmes contínuos ou descontínuos aumentam as correntes de fuga, geram aquecimento e incrustam o contaminante depositado. Nessas regiões, há aumento da corrente de fuga, o qual dependendo da intensidade pode desligar o fornecimento de energia elétrica e, em alguns casos, danificar o isolador elétrico “flashover”. Atualmente, a forma mais utilizada na correção deste problema é a lavagem manual dos isoladores, a qual demanda de recursos hídricos, financeiros, não são permanentes e oferecem risco ao colaborador. Com o objetivo de minimizar essa manutenção periódica, neste trabalho, foram depositados filmes finos de titânio na superfície de substratos de isoladores cerâmicos, pela técnica de plasma pulsado “magnetron sputtering”. Utilizou-se titânio metálico (pureza 99,99%) como alvo em atmosfera de argônio (pureza 99,999%), com variações de tempo de deposição entre 10 e 300 s. A espessura dos filmes depositados foi aferida por microscopia eletrônica de varredura, indicando que seu crescimento ocorreu a uma taxa média de 0,47 nm/s. Posteriormente, os filmes foram tratados termicamente em um forno a 400 °C, por 30 min. Este tratamento aumentou significativamente a aderência e contribuiu na redução de resistividade de folha para todos os filmes. Estes, foram caracterizados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman, consistindo preferencialmente de filmes finos nano estruturados com indicação de retração após o tratamento térmico. Com a técnica de UV-VIS foi possível avaliar a alteração de coloração e o *band gap* óptico dos filmes, indicando que filmes depositados com tempos de até 30 s são transparentes, sem interferência na cor do isolador original e “band gap” com característica semicondutora, na ordem de 3,2 eV. O ângulo de contato e a histerese foram avaliados pelas técnicas de gota sésil, utilizando um goniômetro de ângulo variável e pela técnica do borrifador, em acordo com a norma IEC 62073 e ASTM D7334-08. Com a análise dos resultados obtidos, constaram-se ângulos de contato superiores a 60° com filmes hidrofóbicos em acordo com as normas. As análises de XPS comprovaram que o filme de 20 s, tratado termicamente, apresentou a oxidação do titânio. Estes filmes foram selecionados pelos resultados elétricos, de coloração e de morfologia e aplicados em protótipos de isoladores comerciais, sendo testados em laboratório e *in situ*. Para este caso, foi desenvolvido um dispositivo rotacional no sistema de plasma, objetivando aplicar os filmes finos em toda a extensão de isoladores comerciais. Estes isoladores com o filme fino foram instalados na região de Pituba e Costa do Solpe, Bahia, Brasil, e apresentaram resultados de corrente de fuga reduzidas com característica autolimpante em condição de chuva avaliadas no período.

Palavras chave: Hidrofobicidade 1. Isoladores elétricos cerâmicos 2. Filmes finos 3. Plasma 4.

ABSTRACT

Ceramic electrical insulators have two functions when used in electrical power transmission: electrical insulation and cable mechanical support. The insulating function is affected when exposed to environments subject to natural or artificial weather in areas such as: sea, desert, industrial and etc. The ceramic electrical insulators have a hydrophilic surface, which corroborates with the formation of pollution films in humid conditions. These continuous or discontinuous films increase the leakage current, generate heating and incrust the deposited contaminant. In these areas, there is an increase in the leakage current, which depending on the intensity can disconnect the electric power supply and, in some cases, damage the electrical insulator (flashover). Currently, the insulators manual washing is the most used way to correct this problem, which demand water resources, are not permanent and shows risk to the employee. In order to minimize this periodic maintenance, thin films of titanium were deposited on the surface of substrates of ceramic electrical insulators using magnetron sputtering pulsed plasma technique. Metallic titanium (99.99% purity) was used as target in an argon atmosphere (purity 99.999%), with deposition time variations between 10 and 300 s. The deposited films thickness was verified by scanning electron microscopy, indicating that its growth occurred at an average rate of 0.47 nm/s. Subsequently, the films were heat treated in an oven at 400 ° C for 30 min. The heat treatment significantly increased the films adhesion and contributed to the sheet resistivity reduction. These were characterized by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy techniques, preferably consisting of nanostructured thin films with shrinkage indications after the heat treatment. With UV-VIS technique, it was possible to evaluate the films color changes and the optical band gap, indicating that films deposited with times up to 30 s are transparent, without interference in the original isolator color, and the band gap have a semiconductor characteristic, in the order of 3.2 eV. The contact angle and the hysteresis were evaluated by the sessile drop technique, using a goniometer with variable angle and the spray technique, in accordance to IEC 62073 and ASTM D7334-08. Based on the results analysis, contact angles higher than 60 ° were obtained with hydrophobic films according to the standards. XPS analysis showed that the film of 20 s, thermally treated, was oxidized. These films were selected based on electrical results, color and morphology, and applied in prototypes of commercial insulators, being tested in the laboratory and in situ. For this case, a rotational device was developed in the plasma system, aiming to apply thin films to the full extent of commercial insulators. The electrical ceramic insulators with the thin film were installed in the region of Pituba and Costa do Sauípe, Bahia, Brazil, and presented reduced leakage current results with self-cleaning characteristics in the rainfall conditions on the evaluated period.

Keywords: Hydrophobicity 1. Electrical ceramic insulators 2. Thin films 3. Plasma 4.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO DO DIAGRAMA TERNÁRIO DA COMPOSIÇÃO DE ISOLADOR CERÂMICO COMERCIAL RELACIONANDO AS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS, TÉRMICAS E ELÉTRICAS PELO PERCENTUAL DA COMPOSIÇÃO.	28
FIGURA 2 – FOTOGRAFIA DOS MODELOS DE DISPOSITIVOS CERÂMICOS UTILIZADOS EM AMBIENTES EXTERNOS PARA DAR SUPORTE MECÂNICO E ELÉTRICO A CABOS DE TRANSMISSÃO.....	29
FIGURA 3 – DESENHO ILUSTRATIVO DA SUPERFÍCIE DO ISOLADOR ELÉTRICO, MOSTRANDO A ADERÊNCIA DE GRUPOS OH ⁻	30
FIGURA 4 – FOTOGRAFIA INDICANDO O ACÚMULO DE MATERIAL ORGÂNICO SOBRE A SUPERFÍCIE DE ISOLADOR ELÉTRICO TIPO DISCO (A). ISOLADOR ELÉTRICO TIPO PINO SOB EFEITO DE DISCARGA DE “FLASHOVER” EM TESTE LABORATORIAL (B).	31
FIGURA 5 – DESENHO INDICATIVO DA DISTRIBUIÇÃO DE POLUIÇÃO SOBRE AS SAIAS DE ISOLADORES ELÉTRICOS DE FORMA NÃO UNIFORME. (A) DISTRIBUIÇÃO TRANSVERSAL COM DOIS TIPOS DE CONTAMINANTES; (B) DISTRIBUIÇÃO PERIÓDICA E (C) NÃO PERIÓDICA DE POLUIÇÃO.	33
FIGURA 6 – FOTOGRAFIAS MOSTRANDO A MOLHABILIDADE EM PLANTAS. EM (A E B) AS CARACTERÍSTICAS HIDROFÓBICAS E EM (C E D) AS CARACTERÍSTICAS HIDROFÍLICAS.	35
FIGURA 7 – ÂNGULO DE CONTATO: (A) $< 90^\circ$ É UMA SUPERFÍCIE HIDROFÍLICA; (B) $< 10^\circ$, SUPERHIDROFÍLICA; (C) $> 90^\circ$, HIDROFÓBICO E (D) $> 150^\circ$, SUPER-HIDROFÓBICO.	36
FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DOS MODELOS DE MOLHABILIDADE (A) DE WENZEL E (B) CASSIE-BAXTER COM INDICAÇÃO DA FORMAÇÃO DAS INTERFACES SÓLIDO, LÍQUIDO E GÁS	38
FIGURA 9 – ILUSTRAÇÃO DO EFEITO AUTOLIMPANTE DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS COM ÂNGULO DE INCLINAÇÃO α COM FORMAÇÃO DOS ÂNGULOS DE AVANÇO (θ_a) E DE RETROCESSO (θ_r).	39
FIGURA 10 – EXEMPLOS DE MOLHAMENTO DE SUPERFÍCIES COM DIFERENTES ESCALONAMENTOS DE RIGOSIDADES. INICIALMENTE LISA, COM NANO ESTRUTURAS, MICRO ESTRUTURAS E HIERÁRQUICAS.	40
FIGURA 11 – DIAGRAMA DE PROCESSOS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL PARA A PRODUÇÃO E OBTENÇÃO DE NANO E MICROESTRUTURAS COM CARACTERÍSTICA HIDROFÓBICA.	41
FIGURA 12 – (A) SISTEMA DE PLASMA CVD CONVENCIONAL E (B) ASSISTIDO A PLASMA COM FONTE DE RF.	42

FIGURA 13 – DESENHO ILUSTRATIVO DA REGIÃO DA TEMPERATURA DE ELÉTRONS DOS SISTEMAS DE PLASMA TÉRMICO (QUENTE) E FRIO, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA.	45
FIGURA 14 – DESENHO ILUSTRATIVO DOS PROCESSOS A PLASMA IDENTIFICADOS DE ACORDO COM A PRESSÃO DE TRABALHO E CLASSIFICAÇÃO QUANTO O TIPO DE INTERAÇÃO.	46
FIGURA 15 – DESENHO ILUSTRATIVO DE UM REATOR DE PLASMA EM AMBIENTE DE VÁCUO, APRESENTANDO AS PRINCIPAIS INTERAÇÕES QUÍMICAS NO MEIO.	47
FIGURA 16 – DESENHO EXPLICATIVO DE UMA DESCARGA LUMINESCENTE DE CORRENTE CONTÍNUA DE PLACAS PARALELAS COM INDICAÇÕES DAS CARACTERÍSTICAS DE INTENSIDADE LUMINOSA, POTENCIAL E CAMPO ELÉTRICO, CONCENTRAÇÃO DE ÍONS E ELÉTRONS.	48
FIGURA 17 – GRÁFICOS E IMAGENS MICROGRÁFICAS CARACTERÍSTICAS DE FONTES DE TENSÃO EM CORRENTE CONTÍNUA (A) E PULSADA (B) COM RESPECTIVA ANÁLISE MORFOLÓGICA DA DEPOSIÇÃO.	50
FIGURA 18 – EXEMPLOS ILUSTRATIVOS DE “MAGNETRONS” DO TIPO (A) BALANCEADO E (B) NÃO BALANCEADO.	52
FIGURA 19 – MODELOS ILUSTRATIVOS DE DIFERENTES ETAPAS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS SOBRE A SUPERFÍCIE DE UM SUBSTRATO. PROCESSO DE NUCLEAÇÃO DE ÁTOMOS (A), CRESCIMENTO DO FILME (B) COM GERAÇÃO DE COALESCÊNCIAS (C-D), FORMAÇÃO DE CANAIS E BURACOS (E-F) E FILME CONTÍNUO (G).	53
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA: (A) INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PRESSÃO DE ARGÔNIO NA FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE REVESTIMENTOS METÁLICOS COM O USO DA TÉCNICA DE PLASMA MAGNETRON SPUTTERING. (B) CONCEITO QUE LEVA EM CONSIDERAÇÃO A INTERAÇÃO DOS ÍONS NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.	54
FIGURA 21 – ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TITÂNIO NAS FASES ALOTRÓPICAS RUTILO E ANATASE. OS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES OCTAÉDRICAS SÃO INDICADOS AO CENTRO COM SEU EMPILHAMENTO OCTAEDRAL INDICADO À DIREITA.	56
FIGURA 22 – ISOLADOR COMERCIAL (A), COM CORTES NO SENTIDO BORDA/ CENTRO (B), COM PARTES SEPARADAS DO CORPO DO ISOLADOR (C) E SUBSTRATOS PREPARADOS PARA A DEPOSIÇÃO (D).	61

FIGURA 23 – A) FOTO E (B) DESENHO ILUSTRATIVO DO ESQUEMA ELETROMECÂNICO DO SISTEMA DE PLASMA DO EQUIPAMENTO DO SISTEMA PMS INSTALADO NO LABORATÓRIO DE PLASMA, ONDE: (i) SISTEMA DE CONTROLE; (ii) ENTRADA DE GASES; (iii) REATOR EM PIREX; E (iv) FONTE DE CORRENTE CONTÍNUA PULSADA.	62
FIGURA 24 – IMAGEM DO SISTEMA “SHUTTER” INSTALADO NA PORTA DO REATOR (A); DESENHO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA TRANSMISSÃO DE MOVIMENTO (B); PORTA AMOSTRAS COM O “SHUTTER” POSICIONADO DENTRO DO REATOR (C); PROCESSO DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS NO VÁCUO, VISTA SUPERIOR (D-E-F-G).....	63
FIGURA 25 – SISTEMA ROTACIONAL INSTALADO NA PORTA DO REATOR DE PLASMA COM OS ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS (A). INDICAÇÃO POSICIONAL DOS ISOLADORES ABAIXO DO ALVO DE TITÂNIO (B) E DURANTE O PROCESSO COM O PLASMA LIGADO (C).....	64
FIGURA 26 – FIGURA ILUSTRATIVA DA TÉCNICA DE SONDA QUATRO PONTAS SOBRE UMA SUPERFÍCIE COM DIMENSÕES SEMI-INFINITAS.	67
FIGURA 27 – FOTOGRAFIAS DO EQUIPAMENTO DE GONIOMETRIA UTILIZADO (A), MÉTODO DO BORRIFADOR (B) E UTILIZAÇÃO DE UM INCLINÔMETRO PARA ALTERAR O ÂNGULO TOTAL DO GONIÔMETRO (C).	70
FIGURA 28 – (A) FIGURA ILUSTRATIVA DO CIRCUITO ELÉTRICO DO ENSAIO DE NÉVOA SALINA EM LABORATÓRIO E (B) NO SISTEMA MONTADO DE TESTE.	75
FIGURA 29 – ISOLADORES ELÉTRICOS APLICADOS NA REDE DE DISTRIBUIÇÃO EM DUAS REGIÕES, (A) PITUBA E (B) COSTA DO SAUIPE, BAHIA.....	76
FIGURA 30 – ESQUEMA DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS EM CAMPO INSTALADO NA REGIÃO DE PITUBA NA BAHIA. EM (A) POSIÇÃO DOS ISOLADORES ORIGINAIS E PROTÓTIPOS COM REVESTIMENTO, (B) SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS E ILUSTRAÇÃO DO GABINETE DE INSTRUMENTAÇÃO (C).....	77
FIGURA 31 – DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES E DA TAXA DE DEPOSIÇÃO USANDO IMAGENS DE MICROSCOPIA DE EFEITO DE CAMPO EM LM. PARA OS FILMES DE 10 A 40 s FOI TAMBÉM ANALISADO A SUPERFÍCIE DOS FILMES. PARA OS TEMPOS ATÉ 300 s APENAS A SEÇÃO TRANSVERSAL.	80
FIGURA 32 – (A) ISOLADOR ELÉTRICO COMERCIAL TRATADO TERMICAMENTE EM TEMPERATURA DE 550 °C E (B) ISOLADOR ELÉTRICO TRATADO TERMICAMENTE EM TEMPERATURA DE 400 °C.....	81
FIGURA 33 – GRÁFICO DA ANÁLISE DE RESISTIVIDADE DE FOLHA PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS (Ω/\square) EM	

ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NO PLASMA PARA FILMES METÁLICOS PÓS-DEPOSIÇÃO (A) E FILMES APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM TEMPERATURA DE 400 °C (B).	83
FIGURA 34 – FOTOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA LAMÍNULA COM FILME DE 300 s E TRATADO TERMICAMENTE. VISUALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE (A) DO FILME E DA VISTA INFERIOR DA MESMA LAMÍNULA(B).	84
FIGURA 35 – RESULTADOS DE TRANSMISSÃO DOS FILMES EM LAMÍNULAS PARA MICROSCOPIA. (A) FILMES APÓS A DEPOSIÇÃO NO SISTEMA DE PLASMA E (B) FILMES APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 400 °C.	85
FIGURA 36 – DISTRIBUIÇÃO DA CLASSE DA MOLHABILIDADE EM RELAÇÃO AO TEMPO DE DEPOSIÇÃO E ÂNGULO DE INCLINAÇÃO.	88
FIGURA 37 – FOTOGRAFIAS DO ISOLADOR ELÉTRICO ORIGINAL E DOS FILMES DE 10 A 300 s PELA TÉCNICA DO BORRIFADOR, COM ALTERAÇÃO DO ÂNGULO DE 0 A 60 °.	88
FIGURA 38 – RESULTADOS E CLASSIFICAÇÃO PELA TÉCNICA DE “TAPE TEST” PARA OS ISOLADORES ELÉTRICOS APÓS A DEPOSIÇÃO E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO PARA OS FILMES DE 10 A 300 s.	90
FIGURA 39 – RUGOSIDADE Ra (AFM) E ÂNGULO DE CONTATO PELA TÉCNICA DE GOTA SÉSSIL NO ISOLADOR ORIGINAL E PARA OS FILMES DEPOSITADOS EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS TRATAMENTOS TERMICAMENTE.	94
FIGURA 40 – IMAGENS OBTIDAS POR AFM PARA O ISOLADOR ORIGINAL (A) E PARA OS FILMES DE 10 A 60 s (B – G) COM VARREDURA DE ÁREA DE 50 μm^2	97
FIGURA 41 – IMAGENS OBTIDAS POR AFM PARA O ISOLADOR ORIGINAL (A) E PARA OS FILMES DE 10 A 60 s (B – G) COM VARREDURA DE ÁREA DE 1 μm^2	98
FIGURA 42 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR FEG DA SUPERFÍCIE DO ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO POR ELÉTRONS SECUNDÁRIOS UTILIZANDO (A) 5 kV E (B) 15 kV. MAPEAMENTO DE ELEMENTOS MAIS RESPRESENTATIVOS DA SUPERFÍCIE (C–D) COM INDICAÇÃO SEMI QUANTITATIVA NA TABELA (E).	101
FIGURA 43 – IMAGENS DE MICROSOPIA ELETRÔNICA DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE FILMES FINOS (10 a 60 s) DEPOSITADOS EM ISOLADOR ELETRICOS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.	103
FIGURA 44 – MICROGRAFIAS (A) E MAPEAMENTO ELEMENTAR (EDS) DAS AMOSTRAS DE CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS COM FILMES DE TITÂNIO APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO COM OS ELEMENTOS MAIS SIGNIFICATIVOS PRESENTES NO	

	VIDRADO (B) E A DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DO TITÂNIO NA SUPERFÍCIE (C).....	105
FIGURA 45 –	ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA EM LINHA DE EDS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS FILMES DE 20 s (A) DEPOSITADOS SOBRE ISOLADOR ELÉTRICO E (B) RESULTADOS PARA TODOS OS ELEMENTOS PRESENTES NO VIDRADO E COMPARATIVAMENTE ISOLADO O ELEMENTO TITÂNIO (C).....	106
FIGURA 46 –	A) MICROGRAFIA DA REGIÃO DE FRATURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO E (B) FILME TRATADO TERMICAMENTE DEPOSITADO COM TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 40 s.....	107
FIGURA 47 –	REFLECTÂNCIA DIFUSA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA O ISOLADOR ORIGINAL E DOS FILMES TRATADOS TERMICAMENTE (A) E RESULTADOS DE “BAND GAP” ÓPTICO.....	108
FIGURA 48 –	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO COMERCIAL INDICANDO AS REFLEXÕES DE BRAGG DOMINANTES ASSOCIADAS AS SEUS RESPECTIVOS PLANOS CRISTALOGRAFICOS.....	110
FIGURA 49 –	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO FILME APÓS A DEPOSIÇÃO COM TEMPO DE 300 s EM LÂMINULA PARA MICROSCOPIA.....	110
FIGURA 50 –	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA A LÂMINA ORIGINAL E OS FILMES DE 10 A 60 s (a) E 120 a 300 s (b) BRAGG-BRENTANO.....	112
FIGURA 51 –	DIFRATOGRAMAS EM MODO RASANTE OBTIDOS DA LAMÍNULA DE MICROSCOPIA (REFERÊNCIA) E PARA OS FILMES DE 10 A 60 s (A) E AMPLIAÇÃO DOS FILMES DE 20 s APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.....	113
FIGURA 52 –	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O ISOLADOR ORIGINAL E PARA OS FILMES DE 10 A 60 s (A) E 120 a 300 s (B) EM ÂNGULO RASANTE.....	113
FIGURA 53 –	ESPECTROSCOPIA RAMAN DO ISOLADOR ORIGINAL COMPARANDO COM O SILICATO DE ZIRCÔNIO (A); FILMES DE 10 A 120 s (B) E FILMES DE 180 A 300 s DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS.....	115
FIGURA 54 –	RESULTADOS DE XPS OBTIDOS PARA O FILME DE TITÂNIO DEPOSITADO COM TEMPO DE 20 s E TRATADO TERMICAMENTE A 400 °C. (A) SURVEY COM INDICAÇÃO DOS ELEMENTOS PRESENTES; TITÂNIO $Ti2p_{1/2}$ E $Ti2p_{3/2}$ (B) E OXIGÊNIO O1S (C).	116
FIGURA 55 –	RESULTADO DO RISCAMENTO SOBRE A SUPERFÍCIE DE FILMES DE 240 s, TRATADOS TERMICAMENTE SOBRE O ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO (DISTÂNCIA PERCORRIDA PELA PONTA (μm) X PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO (μm)) (A–B), REGIÃO PERCORRIDA PRÓXIMO A 10 μm COM DESPLACAMENTO E AMASSAMENTO DO FILME (C) E	

	REGIÃO DE FRATURA DO FILME E SUBSTRATO CERÂMICO (D). IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA DA REGIÃO DE RISCAMENTO (E).....	118
FIGURA 56 –	ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA DE FEG-SEM/EDS PARA O FILME DE 240 s TRATADO TERMICAMENTE NA REGIÃO PRÓXIMA A 500 μ M DO RISCO, COM INDICAÇÃO EM (A) DA REGIÃO DO VALE FORMADO PELA PONTA (1), SUPERFÍCIE DO FILME (2) E ESPECTRO PONTUAL DE EDS DAS REGIÕES 1 E 2 (B)....	119
FIGURA 57 –	TESTE DE RISCAMENTO NA SUPERFÍCIE DO VIDRADO DO ISOLADOR ELÉTRICO (A) COM IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA (B) DO FINAL DO RISCO E (C) MICROSCOPIA ÓPTICA DA LINHA DE ATUAÇÃO DA PONTA.....	120
FIGURA 58 –	RISCOS PROFERIDOS NO INICIO DOS FILMES DEPOSITADOS EM 20 s (a) COM MAGNIFICAÇÃO DO GRÁFICO NA REGIÃO DE ANÁLISE (b). REGIÃO DE ESMAGAMENTO DO FILME E DO SUBSTRATO EM REGIÃO PRÓXIMA A 160 μ m.	121
FIGURA 59 –	ANÁLISE DE EDS NA REGIÃO DO RISCAMENTO (A) COM INDICAÇÃO SEMIQUANTITATIVA DA REGIÃO DO INTERIOR DO RISCO E SUPERFÍCIE (B).....	122
FIGURA 60 –	CORRENTE DE FUGA MÁXIMA OBTIDA EM UM ISOLADOR COMERCIAL ORIGINAL ANTES E APÓS O ENVELHECIMENTO ACELERADO E NO ISOLADOR COM DEPOSIÇÃO DE FILME DE TITÂNIO POR 20 s ANTES E DEPOIS DO ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	123
FIGURA 61 –	CORRENTE DE FUGA VERSUS TEMPO DE EXPOSIÇÃO NO MEIO.....	125
FIGURA 62 –	RESULTADOS DE PRECIPITAÇÕES NA REGIÃO PRÓXIMA A PITUBA. EM PRETO A CHUVA ACUMULADA PELO MÊS E EM VERMELHO A NORMAL ACUMULADA NO PERÍODO DE 1961 A 1990.....	126

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	GRAU DE POLUIÇÃO NATURAL E ARTIFICIAL QUE PODEM PREJUDICAR A VIDA ÚTIL DE ISOLADORES ELÉTRICOS INSTALADOS NAS REFERIDAS REGIÕES.	32
TABELA 2 –	CARACTERÍSTICAS DE DEPOSIÇÕES COM AS TÉCNICAS DE EVAPORAÇÃO, PVD E CVD.	42
TABELA 3 –	VALORES DE BAND GAP PARA FILMES DE TITÂNIO EM FUNÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.	58
TABELA 4 –	APRESENTAÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES AVALIADAS.	59
TABELA 5 –	DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE TITÂNIO.	65
TABELA 6 –	ÍNDICE CIE L*A*B* DE ALTERAÇÃO DE CORES REFERENCIADO NO “WORK WITH COLOR” (2017) PARA O ISOLADOR ELÉTRICO E OS FILMES APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.	86
TABELA 7 –	VALORES DE RUGOSIDADE (Ra) PARA ÁREAS DE 1 X 1 E 50 X 50 μm^2 DO SUBSTRATO ORIGINAL E PARA OS FILMES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.	95
TABELA 8 –	RESULTADOS SEMIQUANTITATIVOS DE MAPEAMENTO POR EDS NA SUPERFÍCIE DOS ISOLADORES ELÉTRICOS COM FILMES DE TITÂNIO APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.	104

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
θ	Ângulo de contato
θ_{drx}	Ângulo de incidência de raios X
θ_a	Ângulo de avanço
θ_r	Ângulo de retrocesso
θ_α	Ângulo de histerese
γ_{sa}	Energia superficial sólido – vapor
γ_{la}	Energia superficial líquido – vapor
γ_{sl}	Energia superficial sólido – líquido
PMS	Plasma pulsado “magnetron sputtering”
CVD	Deposição de vapores químicos (“Chemical vapor deposition”)
CCVD	Deposição convencional de vapores químicos (“conventional chemical vapor deposition”)
PECVD	Deposição melhorada de vapores químicos (“plasma enhanced chemical vapor deposition”)
PACVD	Deposição de vapores químicos assistidos a plasma (“plasma assisted chemical vapor deposition”)
PVD	Deposição física de vapores (“physical vapor deposition”)
DMAV	Dispositivo multifuncional de amostras em vácuo
TD	Taxa de deposição
UV	Ultravioleta
DRX	Difração de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons emitidos
Ra	Rugosidade média
AFM	Microscopia de força atômica
FEG	Microscopia de emissão de campo FEG-SEM
RPM	Rotações por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	23
2.1	OBJETIVO GERAL.....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	PUBLICAÇÕES, APRESENTAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM PESQUISAS NO PERÍODO.....	24
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
4.1	ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS	27
4.2	SUPERFÍCIE DO ISOLADOR E EFEITO DE CORRENTE DE FUGA	30
4.3	MOLHABILIDADE SUPERFICIAL	35
4.4	MODELOS DE MOLHABILIDADE EM SUPERFÍCIES RUGOSAS.	37
4.5	TÉCNICAS PARA PROMOVER ALTERAÇÃO SUPERFICIAL.....	40
4.6	A TECNOLOGIA DO PLASMA.....	44
4.7	FONTES DE PLASMA	49
4.8	PROCESSO DE “SPUTTERING” COM A UTILIZAÇÃO DO SISTEMA MAGNETRON	50
4.9	CRESCIMENTO DE FILMES FINOS	52
4.10	CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ÓXIDO TITÂNIO.....	55
5	MATERIAIS E MÉTODOS	59
5.1	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS.....	60
5.2	SISTEMA DE PLASMA “MAGNETRON SPUTTERING” (PMS).....	61
5.3	DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO ROTACIONAL DE AMOSTRAS EM VÁCUO – DMAV	62
5.4	PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	65
5.5	TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES DE TITÂNIO.....	65

5.6	ANÁLISE DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	66
5.7	ANÁLISES DA RESISTIVIDADE SUPERFICIAL PELA TÉCNICA DE QUATRO PONTAS.....	66
5.8	ANÁLISES PELA TÉCNICA DE UV-VIS	67
5.9	AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE E DO ÂNGULO DE CONTATO	69
5.10	ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA FEG-SEM/EDS ..	70
5.11	ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX E RASANTE	71
5.12	ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	71
5.13	ESPECTROSCOPIA POR FÓTON ELÉTRON EMITIDOS – XPS..	72
5.14	ADESÃO DE FILME POR TESTE DE FITA – MÉTODO B	72
5.15	INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA – NANO RISCAMENTO	73
5.16	AQUISIÇÃO DA CORRENTE DE FUGA EM LABORATÓRIO E <i>IN SITU</i> 74	
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
6.1	DISPOSITIVO MULTIFUNCIONAL, ROTACIONAL E “SHUTTER” PARA AMOSTRAS EM AMBIENTE DE VÁCUO – DMAV	78
6.2	TAXA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TITÂNIO DEPOSITADOS EM LAMÍNULAS PARA MICROSCOPIA	79
6.3	DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO TÉRMICO DOS ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS COMERCIAIS EM TAMANHO REAL.....	80
6.4	CARACTERÍSTICAS DE RESISTIVIDADE DE FOLHA PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS PARA OS FILMES DE TITÂNIO DEPOSITADOS E POSTERIORMENTE TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS	82

6.5 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS DOS FILMES DE TITÂNIO DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM LAMÍNULAS PARA MICROSCOPIA.....	84
6.6 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS: ANÁLISE DA ALTERAÇÃO DE COLORAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS.....	85
6.7 CLASSE DE MOLHABILIDADE (ABNT IEC 62073 (2010)) DE FILMES FINOS DEPOSITADOS EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS DEPOSITADOS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.....	87
6.8 TESTE DE ADERÊNCIA DOS FILMES DEPOSITADOS E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO – NORMA ASTM D3359-09.....	90
6.9 RESULTADOS DA MOLHABILIDADE SUPERFICIAL COM A TÉCNICA DA GOTA SÉSSIL PARA FILMES DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS.....	92
6.10 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM DE FILMES DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS	95
6.11 CONSIDERAÇÕES SOBRE O REFINAMENTO E A SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO.....	99
6.12 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DOS FILMES DEPOSITADOS EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS TRATADOS TERMICAMENTE	100
6.13 CARACTERIZAÇÃO DO “BAND GAP” PARA O ISOLADOR ORIGINAL E PARA OS FILMES DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE ATÉ 60 s.....	107

	6.14 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA RAMAN	109
	6.15 ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA – XPS	115
	6.16 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA – NANO RISCO.....	117
	6.17 AVALIAÇÃO DA CORRENTE DE FUGA EM LABORATÓRIO	122
	6.18 AVALIAÇÃO DA CORRENTE DE FUGA <i>IN SITU</i>	124
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	128
8	CONCLUSÕES	131
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	132
	REFERÊNCIAS.....	133
	Apêndices.....	143

1 INTRODUÇÃO

Isoladores elétricos são dispositivos de fundamental importância em redes de transmissão de energia elétrica, para dar suporte mecânico e elétrico a cabamentos das mais diversificadas faixas de tensão. Podem ser fabricados em vidro, cerâmica, polímero e compósitos. Especificamente, os isoladores cerâmicos são formados por uma cerâmica triaxial, denominada corpo, recoberta por uma camada vítrea que tem por finalidade garantir a proteção contra as intempéries e deixar a superfície lisa e isenta de sujidades (ABNT, 2008).

Quando expostos ao ar ou ambiente úmido, as superfícies cerâmicas podem vir a apresentar uma fina camada de água, que na presença de sujidades propicia a formação de uma nova superfície, essa, potencialmente condutora elétrica. Essa sujidade ocasiona o efeito de corrente de fuga, cuja intensidade pode levar o isolador a falhar em serviço (“flashover”), interrompendo o fornecimento de energia elétrica, elevando o custo da transmissão e, em condições extremas, gerando resíduos cerâmicos provenientes do descarte do isolador (PORTELLA et al., 2007 – 2008; MAMEDE FILHO, 2005; XU et al., 2015).

As sujidades podem ser geradas nas mais diversificadas fontes, como por exemplo: do mar, responsável por depositar e precipitar os sais (PORTELLA et al., 2007); das indústrias, com possíveis contaminantes ácidos, básicos, fuligens e íons alcalinos; da terra por suspensão da areia, que causa lixiviação e se acumula na superfície do isolador (MOHAMMED et al., 2014); e ambiental, como pelo material orgânico proveniente de fezes de pássaros, microorganismos e microalgas marinhas (TENA et al., 2010; MCAFEE et al., 1997). Independentemente da natureza dos contaminantes, estes são indicados como sendo os maiores causadores de falha no sistema de transmissão de energia.

Com o intuito de reduzir o efeito de corrente de fuga e evitar o “flashover” é comumente utilizada a lavagem manual dos isoladores com jatos de água contínuos ou intermitentes. No entanto, essa técnica além de ter alto custo por utilizar água potável, é ineficaz, não permanente e expõe os operadores a risco de acidentes (PORTELLA et al., 2007)

Contreras e Rodríguez (2017) apontaram soluções tecnológicas para reduzir os efeitos deletérios das sujidades na superfície de isoladores elétricos, utilizando diversas técnicas analíticas, entre elas o plasma “magnetron” e suas variantes (CVD, PACVD, PECVD e etc.), indicando a necessidade do desenvolvimento de superfícies funcionais com o emprego de nano materiais. Essas novas superfícies apresentam características de interesse tecnológico tais como: autolimpeza (hidrofobicidade e/ou hidrofiliabilidade), propriedades ópticas e elétricas específicas.

Com o objetivo de reduzir a frequência de manutenção preventiva foi utilizada a técnica de plasma “magnetron sputtering”, que promoveu a formação de filmes com nanoestruturas, em espessura e rugosidade, que tornaram a nova superfície autolimpante com a ação de água condensada e/ou água da chuva. Os filmes de titânio depositados em isoladores elétricos cerâmicos reduziram os efeitos deletérios de sujidades em linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica (CHEN; MAO, 2007; TOBALDI et al., 2017).

O titânio foi escolhido devido à variedade de aplicação e de sua característica semicondutora. O óxido de titânio é amplamente aplicado em diversos estudos, tais como: sensores de gás, pigmentação, células solares, revestimento anticorrosivo, implante ósseo, geração de hidrogênio, alteração da molhabilidade superficial e etc. (DIEBOLD, 2003).

No presente projeto teve-se como premissa, dentro de uma perspectiva de inovação tecnológica e científica, o estudo do desenvolvimento de superfícies funcionais, com filmes finos de titânio, depositados em isoladores elétricos cerâmicos comerciais com a técnica de plasma pulsado “magnetron sputtering” (PMS). Este estudo é de fundamental importância para o setor elétrico mundial, pois contribui para a redução de custos econômicos, operacionais e de diminuição de riscos humanos envolvidos na manutenção periódica destes dispositivos.

Conforme mencionado por Contreras e Rodríguez (2017), o estudo e aplicação da nanotecnologia no setor elétrico aumenta a confiabilidade do sistema, sendo uma alternativa de alto valor agregado na modificação e melhoria das características superficiais. Os autores consideraram ainda que

os filmes nano estruturados poderão estar presentes comercialmente no setor nos próximos 5 ou 10 anos.

Tecnologicamente, a utilização e o desenvolvimento de conhecimentos na deposição de filmes finos por técnicas a plasma extrapolam as áreas de produção e de distribuição de energia para outras, também, estratégicas para o país, tais como a agroindústria, a medicina, a aeroespacial, de telecomunicações e etc.

Esse trabalho foi dividido em quatro partes. Inicialmente, foi dada ênfase na adaptação do sistema de plasma, com o desenvolvimento de um sistema do tipo “shutter” e um rotacional, estes possibilitando o controle do tempo na deposição e na deposição e desenvolvimento de protótipos comerciais. Amostras de isoladores elétricos cerâmicos foram obtidas da retirada da superfície da cerâmica mantendo o vidrado, incluindo lamínulas para microscopia. Foram depositados filmes de titânio com parâmetros de tensão, corrente, potência, distância do alvo de titânio e gás de trabalho fixos. Apenas o tempo de deposição foi adotado como parâmetro variável do processo. Posteriormente, os filmes depositados em substratos menores foram caracterizados por diversas técnicas para se avaliar as propriedades elétricas, morfológicas, ópticas e funcionais dos filmes. Na quarta fase, após investigar as características globais dos filmes o tempo de 20 s de deposição apresentou características de interesse para aplicação em isoladores comerciais, os quais foram testados em laboratório e instalados na rede de distribuição com monitoramento na Costa do Sauípe e Pituba na Bahia. Os resultados obtidos de corrente de fuga foram comparados aos períodos de precipitação na região durante os testes, indicando que houve limpeza superficial no período de maiores ocorrências de chuva.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e investigar filmes finos funcionais de titânio com características autolimpantes sobre as superfícies de isoladores elétricos cerâmicos, utilizando a técnica de plasma pulsado “magnetron sputtering” (PMS).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Construir e implementar um dispositivo acessório do tipo “shutter” e rotacional no sistema de plasma;
- ✓ Depositar filmes finos de titânio pela técnica de plasma pulsado “magnetron sputtering” (PMS);
- ✓ Verificar as características dos filmes produzidos em função do tempo de exposição dos substratos em ambiente de plasma;
- ✓ Depositar filmes semicondutores e transparentes no isolador elétrico;
- ✓ Caracterizar as propriedades físico-químicas do isolador utilizado e dos filmes depositados após o processamento selecionando o melhor resultado;
- ✓ Investigar o desempenho do filme depositado em protótipos de isoladores comerciais aplicando-os em condições de intemperismo artificial e natural;

3 PUBLICAÇÕES, APRESENTAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM PESQUISAS NO PERÍODO

CAPOBIANCO, G.; SILVA, J. M. da; MELO, J. S. de; PORTELLA, K. F.; PORTELLA, M. D. O. G; MAZUR, M. M.; INONE, P.C.; PEREIRA, P. A. M.; RIBEIRO JÚNIOR, PIANARO, S. A. Revestimento nanométrico para isoladores de redes aéreas de energia elétrica em regiões de agressividade ambiental. Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1020120315351, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): Dailton Pedreira Cerqueira; Companhia de Eletricidade do Estado da Bahia; Institutos Lactec, Depósito: 11/12/2012 Instituições financiadoras: COELBA; LACTEC.

PORTELLA K. F.; MENGARDA, P.; BRAGANÇA, M. D'O. G. P. RIBEIRO JR, S.; MELO, J, S.; CERQUEIRA, D, P.; PIANARO, S. A.; MAZUR, M. M. Nanostructured Titanium Film Deposited by Pulsed Plasma Magnetron sputtering (Pdms) on a High Voltage Ceramic Insulator for Outdoor Use. Materials Research, pp. 853-859, 2015.

MAZUR, M. M.; PIANARO, S. A.; PORTELLA K. F.; MENGARDA, P.; BRAGANÇA, M. D'O. G. P.; RIBEIRO JR, S.; MELO, J, S.; CERQUEIRA, D, P. Deposition and characterization of AlN thin films on ceramic electric insulators using pulsed DC magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology. pp. 247–251, 2015.

MAZUR, M. M.; BRAGANÇA, M. D'O. G. P.; PORTELLA K. F.; RIBEIRO JR, S.; MELO, J, S.; CERQUEIRA, D, P.; PIANARO, S. A. Desempenho físico-químico de filmes hidrofóbicos de AlN e de Ti nano estruturado crescidos por plasma frio sobre superfícies de isoladores cerâmicos de porcelana tipo pino. Cerâmica, pp. 60-70, 2016, (Capa da revista).

PORTELLA, KLEBER F.; PIANARO, S. A.; SILVA, J. M. DA; BRAGANÇA, M. O. G. P.; INONE, P.C.; MELO, J. S.; CERQUEIRA, D.P.; MENGARDA, P.; MAZUR, M. M.. CNPq _ Produtividade em Pesquisa_305718/2011-

8_Desenvolvimento de revestimentos nanométricos antiaderentes para isoladores de porcelana de redes de distribuição de energia (RDs) e de transmissão de energia elétrica. 2015. (Relatório de pesquisa).

PORTELLA, K.F.; BRAGANCA, M. D. G. P.; MAZUR, M. M.; ALBERTI, E. ; PIANARO, S. A.; SILVA E. M. da; MEDEIROS, B. L. Revestimento nanométrico para mitigação de reação álcali-agregado em concreto de cimento portland. Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR102016015462. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depósito: 30/06/2016 Instituições financiadoras: ELEJOR S.A.; INSTITUTOS LACTEC.

PORTELLA, K. F.; MAZUR, M. M.; BRAGANÇA, MARIANA O.G.P.; SILVA E. M. da; BRONHOLO J. L.; PIANARO, S. A.; ALBERTI, E. Plasma CC pulsado como ferramenta para a geração de nanomateriais mitigadores de reação álcali-agregado em concretos de cimento Portland. In: XII International Conference on Structural Repair and Rehabilitation, 2016, Porto. CINPAR 2016 PROCEEDINGS. Porto: FEUP. pp. 1-13. 2016

PORTELLA, K. F.; MAZUR, M. M.; BRAGANÇA, MARIANA O.G.P.; SILVA E. M. da; BRONHOLO J. L.; PIANARO, S. A.; ALBERTI, E. Pulsed DC plasma as a tool for the generation of nanomaterials that mitigate the álcali-aggregate reaction in Portland cement concretes, Construction and Building Materials, p. 889-896, 2017.

PORTELLA, K. F.; MENGARDA, P.; BRAGANCA, M. D. G. P. ; MELO, J. S. DE; CERQUEIRA, D.P.; PIANARO, S. A.; MAZUR, M. M.; RIBEIRO JR. S. Titanium nanometric films deposited by plasma in electrical porcelain insulator? hydrophobicity and anti-adhesion. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso – Sbpmat).

MAZUR, M. M.; PIANARO, S. A.; PORTELLA K. F.; MENGARDA, P.; BRAGANÇA, M. D'O. G. P.; RIBEIRO JR, S.; MELO, J, S.; CERQUEIRA, D, P. Deposition and characterization of AlN thin films on ceramic electric insulators

using pulsed DC magnetron sputtering. 42 ICMCTF, INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGICAL COATINGS AND THIN FILMS. San Diego, Califórnia. USA.

MAZUR, M. M.; PORTELLA, K. F.; BRAGANÇA, MARIANA O.G.P; SILVA, E. M.; PIANARO, S. A.; RIBEIRO, B. E.; ALBERTI, E. L. Desenvolvimento de dispositivo rotacional em plasma CC pulsado para a deposição de filmes finos de nanomateriais em agregados graúdos sujeitos à reação álcali-agregado. Conference: 2º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções. CURITIBA. 2017.

Participação em bancas de bacharelado em engenharia de materiais:

Nickolle dos Santos – “Incorporação de terras raras em isoladores elétricos de porcelana via plasma de corrente contínua (cc) pulsado”. 2016.

Lucas Francisco Colussi e Helder Andrade de Souza – “Estudo da adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ na composição de geopolímero B”. 2016.

Coorientação – Nickolle dos Santos; Preparação e caracterização elétrica a baixas temperaturas de filmes amorfos de dióxido de titânio – mestrado em andamento, 2018.

Organização de evento – Feira itinerante: luzes para a educação – Ano internacional da Luz. IEAv Student Chapter; OSA, The Optical Society – 2015.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

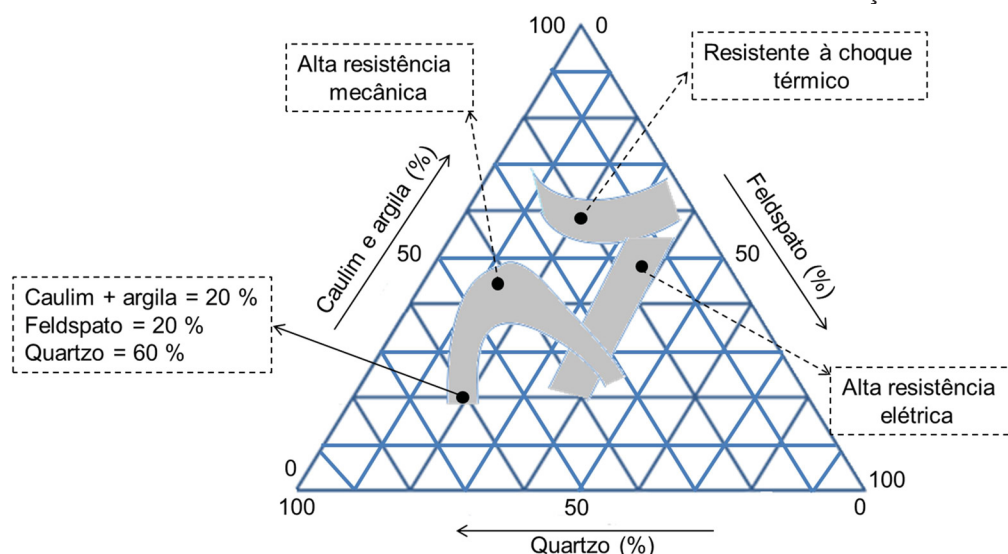
Primeiramente, foi dado o embasamento teórico em relação às características do isolador elétrico cerâmico comercial. Na sequência, foram abordados conceitos relativos às características físico-químicas que possibilitam a obtenção de diferentes graus de molhabilidade. Na sequência, pela revisão da literatura foram abordados os fundamentos básicos da técnica de plasma e sua utilização na deposição de filmes de titânio com a técnica e do processo magnetron sputtering.

4.1 ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS

Os isoladores elétricos são de fundamental importância para a distribuição e a transmissão de energia elétrica para amplas faixas de tensão. Podem ser constituídos por diversos tipos de materiais como cerâmicas, vidros, polímeros e materiais compósitos. Seu emprego e classificação são dependentes do material de isolamento, das características regionais e da suportabilidade dielétrica em laboratório e na rede (SOUZA; et al., 2004; ABNT, 2005 – 2008; MAMEDE, 2005).

Devido a sua característica elétrica isolante, a cerâmica branca tradicional vem sendo utilizada desde meados do século XIX. A cerâmica constitui o corpo do isolador elétrico que é composta normalmente de argila/caulim, feldspato e quartzo. Outros elementos podem ser adicionados à massa como o hidróxido de ferro, silicato de cálcio, magnésio, óxido de zircônio para melhorar as propriedades físico-químicas. Em alguns casos, substitui-se o quartzo por alumina ou zircônia, com o intuito de aumentar a resistência mecânica e elétrica do isolador. No entanto, devido ao elevado custo, essa substituição é feita para isoladores com requisitos de operação específicos, onde estão envolvidos esforços mecânicos consideravelmente maiores (MAMEDE, 2005; SCHIMIDT, 1986). Na FIGURA 1, está apresentado o diagrama ternário da composição de isoladores cerâmicos comerciais, indicando as faixas percentuais para a obtenção de dispositivos com características específicas otimizadas em relação à resistência ao choque térmico, mecânica e elétrica.

FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO DO DIAGRAMA TERNÁRIO DA COMPOSIÇÃO DE ISOLADOR CERÂMICO COMERCIAL RELACIONANDO AS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS, TÉRMICAS E ELÉTRICAS PELO PERCENTUAL DA COMPOSIÇÃO.



FONTE: Adaptado de MAMEDE (2005).

Os isoladores cerâmicos são produzidos a partir das matérias primas, que são homogeneizadas, via úmida, em um moinho de bolas com pedras de seixo. O material misturado e homogeneizado passa por um filtro prensa, o qual permite a retirada da umidade em excesso até valores controlados, seguindo para uma extrusora de perfis cilíndricos. Os cilindros são cortados com tamanho adequado para a produção do corpo do isolador e são deixados para a secagem. Com umidade residual média de 5%, seguem para o processo de torneamento da massa plástica, que confere a sua geometria final, composta pelo corpo e as saias do isolador. Posteriormente, o corpo do isolador segue para uma estufa onde permanece para a sua secagem a aproximadamente 900 °C. Um banho de esmalte, também chamado de frita, promove a proteção da superfície, formando um vidrado após exposição a elevadas temperaturas. A camada vítrea possui, aproximadamente, 200 µm com variação de espessura ao longo da superfície das saias. As condições produtivas que foram apresentadas são exemplos que podem ser modificados em função das matérias primas utilizadas e de acordo com a unidade fabril (SCHIMIDT, 1986; THOMAZINI, 2009). Na FIGURA 2, estão apresentados alguns modelos de dispositivos cerâmicos de aplicação em redes de distribuição externa. Os dispositivos cerâmicos apresentam vantagens fundamentais: a robustez (resistência elétrica e mecânica), a facilidade na

aplicação de manutenção preditiva e intercambiabilidade, referente a substituição em campo e, também, desvantagem como o seu estilhaçamento por projéteis (tiro ao alvo) em zonas de vandalismo.

FIGURA 2 – FOTOGRAFIA DOS MODELOS DE DISPOSITIVOS CERÂMICOS UTILIZADOS EM AMBIENTES EXTERNOS PARA DAR SUPORTE MECÂNICO E ELÉTRICO A CABOS DE TRANSMISSÃO.



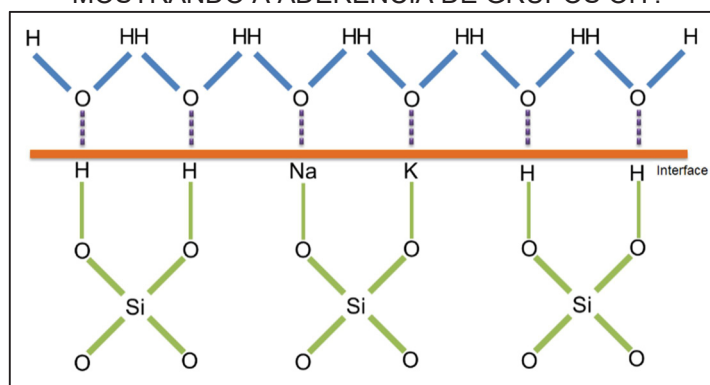
FONTE: Adaptado de GERMER (2015).

Para a produção de isoladores cerâmicos são levadas em consideração normatizações com relação à porosidade, que é um defeito presente tanto na massa como na superfície do vidrado, sendo esta classificada como aberta ou fechada. Porosidades abertas podem influenciar na absorção de umidade e na comunicação interfacial com o corpo do isolador e a ferragem. As medidas de porosidade são realizadas pelo método de absorção de água. Para as cerâmicas elétricas em operação em alta tensão, a porosidade não deve ultrapassar 0,1% e para baixa tensão, os poros abertos devem ser inferiores a 2% (SILLARS, 1973; NAITO, 1993; PORTELLA et al., 1996). Avaliações em isoladores cerâmicos que romperam em serviço apresentaram problemas microestruturais, com presença de poros abertos em praticamente toda a extensão das saias (PORTELLA et al., 1996; PORTELLA et al., 1997; CANTÃO; HENKE, 1996). Esses defeitos facilitam a difusão de íons, a penetração de umidade e o curto circuito elétrico nas regiões de falhas na superfície do vidrado.

4.2 SUPERFÍCIE DO ISOLADOR E EFEITO DE CORRENTE DE FUGA

A superfície de um vidro apresenta uma característica química heterogênea (Na, K, Zr e etc) devido a sua composição. Na interface sólido/gás há uma alta energia de superfície devido a ligações químicas que não estão termodinamicamente satisfeitas. Essas ligações não satisfeitas ou pendentes apresentam ligações do tipo Si-O-, Si- entre outras, que dependem dos elementos constituintes da matriz vítrea. Quando o vidro entra em contato com a atmosfera, os grupos OH⁻ aderem às ligações pendentes, buscando reduzir a energia da superfície. Essa camada de grupos OH⁻ torna a superfície propensa a apresentar uma característica de molhabilidade hidrofílica. A molhabilidade de uma superfície também é dependente de fatores topográficos e escalonamento de micro e nano rugosidades. Na FIGURA 3, está apresentado um desenho ilustrativo de uma estrutura superficial do vidrado do isolador elétrico cerâmico (TU et al., 1990; BISHOP, 2007).

FIGURA 3 – DESENHO ILUSTRATIVO DA SUPERFÍCIE DO ISOLADOR ELÉTRICO, MOSTRANDO A ADERÊNCIA DE GRUPOS OH⁻.

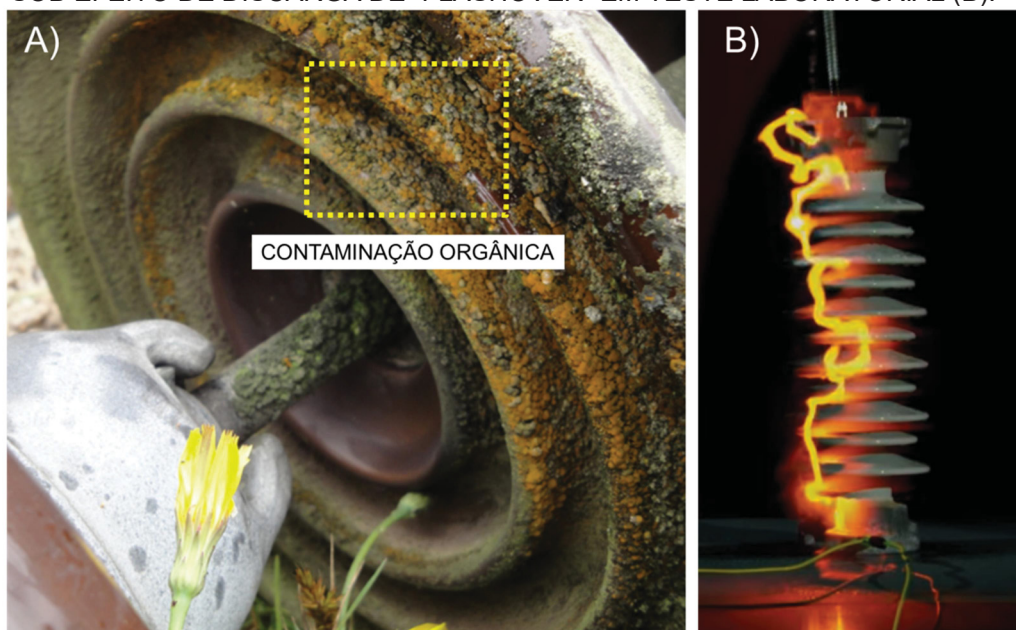


FONTE: Adaptado de TU et al., (1990); BISHOP (2007).

Os isoladores quando expostos externamente podem se encontrar sob diferentes condições de operação. Em condições normais de trabalho, sem a presença de umidade, as cerâmicas elétricas permanecem sem alterações. Por outro lado, com a umidade, as sujidades são dissolvidas na superfície e formam um caminho condutor para os elétrons, que geram pequenos centelhamentos. Um exemplo dessa camada de resíduos sólidos está mostrado na FIGURA 4 (A), onde há uma concentração de material biológico na superfície inferior de um isolador. O processo de secagem gera regiões que

possuem concentração de material orgânico ou inorgânico condutor, que dependendo da intensidade da corrente elétrica geram descargas parciais e centelhamentos que podem levar ao fenômeno de “flashover”. O “flashover” pode danificar permanentemente o isolador e causar a interrupção do fornecimento de energia. As descargas elétricas tendem a percorrer a superfície ou trilhar internamente o isolador elétrico até o aterramento, fechando um curto circuito, este podendo destruir o isolador (MCAFEE, 1997; GENÇOĞLU; CEBECI, 2008). Na FIGURA 4 (B) está apresentado um exemplo de teste em laboratório da abertura de “flashover” sobre um isolador do tipo pino.

FIGURA 4 – FOTOGRAFIA INDICANDO O ACÚMULO DE MATERIAL ORGÂNICO SOBRE A SUPERFÍCIE DE ISOLADOR ELÉTRICO TIPO DISCO (A). ISOLADOR ELÉTRICO TIPO PINO SOB EFEITO DE DISCARGA DE “FLASHOVER” EM TESTE LABORATORIAL (B).



FONTE: Adaptado de CASTANÕ et al., 2014 (a); WACKER, 2016 (b).

A seleção de isoladores elétricos para a aplicação pode ser determinada por informações como a intensidade e o tipo de sujidades presentes na região onde está instalado. Essas informações definem o melhor material que compõe o isolador, podendo ser de polímero, cerâmica, vidro ou compósito. Na TABELA 1, estão apresentadas as características do grau de poluição e sua classificação. Observa-se que a poluição é tanto por atividade humana quanto natural (ABNT, 2005).

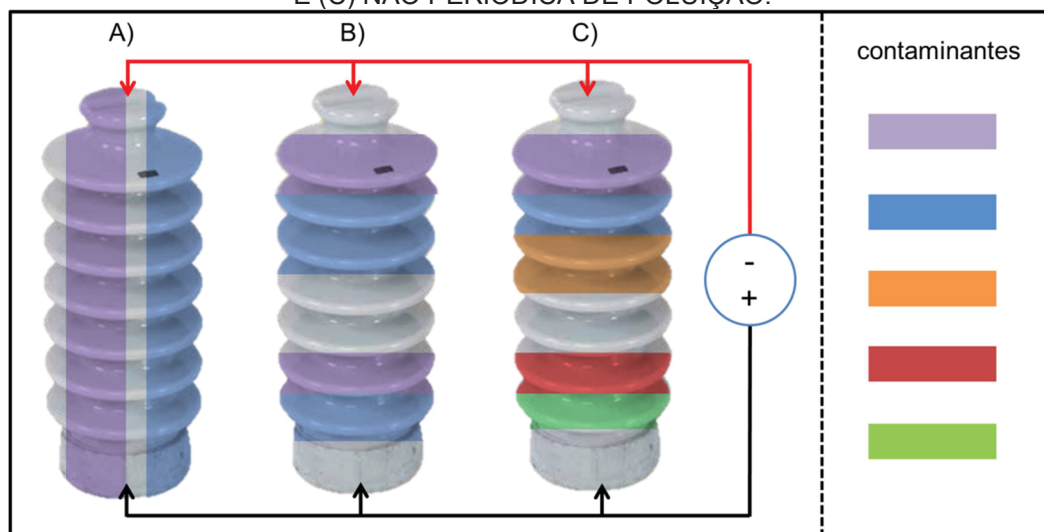
TABELA 1 – GRAU DE POLUIÇÃO NATURAL E ARTIFICIAL QUE PODEM PREJUDICAR A VIDA ÚTIL DE ISOLADORES ELÉTRICOS INSTALADOS NAS REFERIDAS REGIÕES.

Grau de poluição	Exemplos de ambientes típicos
I – leve	<p>Áreas sem indústrias e com baixa densidade de residências com instalações de aquecimento.</p> <p>Áreas com baixa densidade de indústrias ou casas sujeitas a ventos frequentes ou precipitação.</p> <p>Áreas agrícolas.</p> <p>Áreas montanhosas.</p> <p>Todas estas zonas devem estar situadas a pelo menos 10 km a 20 km do mar e não devem ser expostas a ventos marítimos.</p>
II – média	<p>Áreas com indústrias que não produzem fumo particularmente poluente ou com densidade mediana de casas equipadas com instalações de aquecimento.</p> <p>Áreas com alta densidade de casas ou indústrias sujeitas a ventos frequentes ou chuvas.</p> <p>Áreas expostas ao vento do mar, mas não muito perto da costa.</p>
III – pesada	<p>Áreas com alta densidade de indústrias e subúrbios de grandes cidades com alta densidade de instalações de aquecimento que produzem poluição.</p> <p>Áreas próximas ao mar ou em qualquer caso expostas a ventos relativamente fortes do mar.</p>
IV – muito pesada	<p>Áreas geralmente de extensão moderada, submetidas a poeiras condutoras e a fumaça industrial produzindo depósitos condutores, particularmente espessos.</p> <p>Áreas geralmente de extensão moderada, muito perto da costa e expostas a maremotos ou a ventos muito fortes e poluentes do mar.</p> <p>Áreas desérticas, caracterizadas pela ausência de chuva por longos períodos, expostas a ventos fortes carregando areia e sal e submetidas a condensações regulares.</p>

FONTE: ABNT (2005).

Além das normatizações do grau de poluição citados há, também, a forma com que as sujidades são depositadas e distribuídas na superfície dos isoladores. Essas distribuições dividem-se em três categorias: transversal (FIGURA 5 (A)), longitudinal periódica (FIGURA 5 (B)) e não periódica (FIGURA 5 (C)). Na primeira categoria, a poluição é oriunda de agentes naturais, tais como o vento e a chuva, e é distribuída em dois setores entre o cabeamento e o aterramento. A segunda, depende da característica construtiva e aerodinâmica das saias do isolador e seu comportamento autolimpante sob condição de chuva. A sujidade é periódica na superfície do isolante com pontos de condução. A última é gerada pelo campo elétrico, o qual eletrostaticamente atrai e acumula parcialmente as sujidades em depósitos próximos ao cabeamento, com diferentes graus de condutividade (BOUDISSA et al., (2013)).

FIGURA 5 – DESENHO INDICATIVO DA DISTRIBUIÇÃO DE POLUIÇÃO SOBRE AS SAIAS DE ISOLADORES ELÉTRICOS DE FORMA NÃO UNIFORME. (A) DISTRIBUIÇÃO TRANSVERSAL COM DOIS TIPOS DE CONTAMINANTES; (B) DISTRIBUIÇÃO PERIÓDICA E (C) NÃO PERIÓDICA DE POLUIÇÃO.



FONTE: Adaptado de BOUDISSA et al., (2013).

Boudissa e colaboradores (2013) avaliaram o comportamento da corrente de fuga em regime de corrente alternada em superfícies expostas a diferentes condições de poluição. Observaram que há um aumento de 21% na corrente de fuga em superfícies que possuem acúmulo de poluição de forma transversal (FIGURA 5 (A)), quando comparada a poluição uniformemente distribuída. Neste sentido, a utilização de materiais semicondutores na superfície do isolador elétrico é de interesse. A distribuição homogênea de materiais semicondutores na composição do vidro é conhecida por gerar aquecimento e melhora na dissipação elétrica, o qual permite que a superfície permaneça seca (CORREA et al., 2007).

Conforme trabalhos apresentados por Boudissa e colaboradores (2013) a distribuição homogênea da contaminação gera uma redução na corrente de fuga em isoladores cerâmicos submetidos a regiões de constante poluição. Neste sentido, a adição de materiais semicondutores no vidro ou no corpo do isolador pode substituir e, dependendo da dopagem, controlar os efeitos deletérios da intensificação e da preferência de condução da corrente de fuga. Superfícies com características semicondutoras apresentam uma resistividade intermediária entre isolante e condutora, a qual pode apresentar alterações quando são modificadas as condições físico-químicas. Dois conceitos de otimização em isoladores elétricos são indicados na literatura, a adição de

materiais semicondutores na composição do vidro e revestimentos nanométricos no produto final (CONTRERAS ; RODRIGUEZ, 2017). No trabalho de Corrêa e colaboradores (2007), o óxido de estanho foi adicionado ao vidro para a obtenção de característica semicondutora superficial. Os resultados mostraram uma redução na corrente de fuga com maior suportabilidade em comparação a dos isoladores comerciais. Diversos trabalhos apontam soluções distintas para a aplicação em isoladores elétricos com a adição de materiais ao vidro do isolador elétrico e também com a estruturação físico-química da superfície.

Os isoladores híbridos, que utilizam a resistência mecânica da cerâmica e as características hidrofóbicas de superfície de resinas e polímeros, foram apresentados por Fontanella e colaboradores (2008). Ensaio de degradação acelerados pela exposição à luz UV mostraram que os filmes apresentaram rachaduras superficiais. No entanto, para o filme de silicone as características hidrofóbicas permaneceram mesmo após os ensaios de degradação.

Ramalla e colaboradores (2015), inspirados no efeito flor de lótus, com o objetivo de obter superfícies super-hidrofóbicas, recobriram com a técnica de sol gel filmes à base de silicone. Os efeitos da propriedade hidrofóbica da superfície reduziram a adesão de diversos contaminantes, quando comparados aos isoladores elétricos sem o filme.

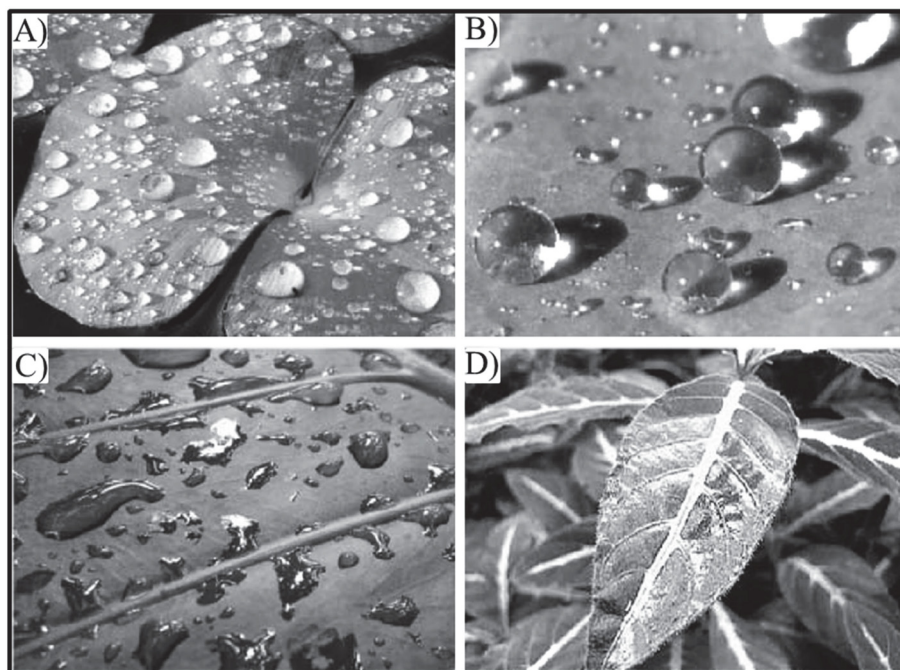
No trabalho desenvolvido por Tu e colaboradores (1990), foram aspergidos filmes de S – O em um plasma. Foi verificado pelos autores que houve estabilidade do isolador tratado em testes acelerados de laboratório, para o caso de estresse térmico e exposição a luz ultravioleta (UV), solução de solventes ácidos, básicos e alcalinos. A resistência superficial foi de três vezes superiores à dos isoladores sem tratamento. Os autores atribuíram essa melhora a sua característica hidrofóbica.

Destaca-se o desenvolvimento de filmes de óxido de háfnio por Dave e colaboradores (2013 – 2014), que utilizando a técnica de “magnetron sputtering” obtiveram resultados de hidrofobicidade, características morfológicas, ópticas e elétricas coerentes para suas aplicações em isoladores cerâmicos.

4.3 MOLHABILIDADE SUPERFICIAL

O conceito de molhabilidade é amplamente difundido, tendo seus primeiros estudos focados na avaliação das características de superfícies presentes na natureza. As características da molhabilidade de uma superfície qualquer são apresentadas em função do comportamento de gotículas de água. A observação da evolução química e estrutural da superfície das plantas é referenciada na literatura como biomimética e ocupa lugar de interesse nos estudos das propriedades da molhabilidade. Na FIGURA 6, observa-se a forma de interação de gotículas de água sobre a superfície de folhas. Na FIGURA 6 (A e B) as plantas apresentam propriedade hidrofóbica e super-hidrofóbica, respectivamente, e na FIGURA 6 (C e D) uma propriedade hidrofílica e super-hidrofílica ao ponto de não ser observável (KOCH; BARTHLOTT, 2009).

FIGURA 6 – FOTOGRAFIAS MOSTRANDO A MOLHABILIDADE EM PLANTAS. EM (A E B) AS CARACTERÍSTICAS HIDROFÓBICAS E EM (C E D) AS CARACTERÍSTICAS HIDROFÍLICAS.

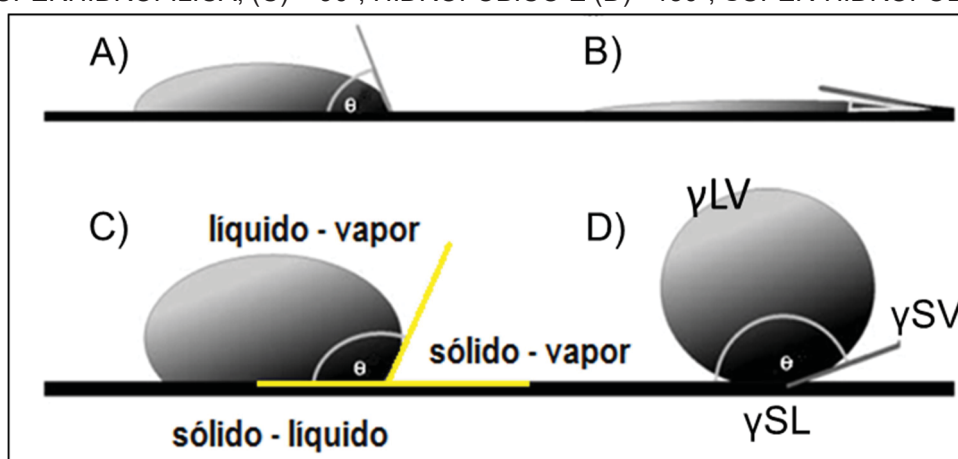


FONTE: KOCH; BARTHLOTT (2009).

Classifica-se a molhabilidade de uma superfície pela aferição do ângulo de contato (θ) formado entre o sólido e o líquido. Quatro classificações geralmente são citadas na literatura: FIGURA 7 (A) hidrofílica, com ângulo menor que 90° ; FIGURA 7 (B) super-hidrofílica menor que 10° ; FIGURA 7 (C)

hidrofóbico com ângulo maior que 90° ; e FIGURA 7 (D) super-hidrofóbica, com ângulo superior a 150° . No entanto, estas classificações podem variar dependendo do autor e de como são analisados os ângulos. A norma ASTM D7334-08 para os revestimentos, indicam na classificação que os ângulos até 45° são classificados como hidrofílicos e acima de 90° e ângulos entre 45° a 90° como hidrofóbicos. A norma ABNT 2010 específica para os isoladores elétricos, indicam superfícies hidrofílicas com ângulos menores que 10° com classe de molhabilidade CM 6 ou CM 7 e uma superfície intermediária, com característica semimolhável, com ângulos entre 10° e 80° , com classe de molhabilidade CM3 a CM5. As superfícies hidrofóbicas são identificadas com ângulos maiores que 80° com classe de molhabilidade CM1 e CM2 (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008; ASTM, 2008; ABNT, 2010).

FIGURA 7 – ÂNGULO DE CONTATO: (A) $< 90^\circ$ É UMA SUPERFÍCIE HIDROFÍLICA; (B) $< 10^\circ$, SUPERHIDROFÍLICA; (C) $> 90^\circ$, HIDROFÓBICO E (D) $> 150^\circ$, SUPER-HIDROFÓBICO.



FONTE: Adaptado de KOCH; BARTHLOTT (2009).

Na FIGURA 7 (D), estão apresentadas as energias superficiais envolvidas entre as fases sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor e a relação do ângulo θ , de acordo com Young, (EQUAÇÃO 1) considerando as tensões interfaciais γ_{LV} (líquido-vapor), γ_{SV} (sólido-vapor) e γ_{SL} (sólido-líquido). A partir da junção das três energias presentes (sólido, líquido e vapor) é possível traçar uma linha tangente à gota e avaliar seu ângulo de contato na interface sólido/líquido. Precursor dos estudos envolvendo energias de superfície, Thomas Young, em 1804, equacionou a teoria envolvendo as

tensões de contato de uma gotícula de água em uma superfície ideal. (BHUSHAN; JUNG, 2011; ABNT, 2010).

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Na equação 1 não se levou em consideração as condições de rugosidade, sendo ela apenas uma referência de análise e de classificação da molhabilidade. Superfícies ideais apresentam-se lisas, quimicamente homogêneas, insolúveis e sem reatividade. Convencionalmente, avalia-se o ângulo de contato da gotícula de água na superfície, o qual indica o grau de molhabilidade (MARMUR, 2009; ABNT, 2010).

Os sólidos em geral, apresentam estabilidade química de ligações, exceto em casos onde há defeitos atômicos. Quando um líquido está em contato com a superfície de um determinado sólido, a atração molecular tende a reduzir a energia do sistema. Essa interação é definida como o trabalho de adesão ou aderência por unidade de área (ADAMSON, 1990). Trabalhos de importância começaram a ser publicados posteriormente, levando em consideração não apenas a energia de superfície, mas também os aspectos da rugosidade e de outras interfaces presentes (LIU et al., 2017; ADAMSON, 1990; MARMUR, 2009).

Algumas relações interfaciais são levadas em consideração nas características de molhabilidade de uma superfície. Estas podem ser as interações dispersivas, polares ou não dispersivas. As interações dispersivas polares comumente estão relacionadas à adesão na interface líquido/sólido com interações atômicas do tipo dipolo-induzido/ dipolo induzido. As ligações não dispersivas são direcionadas as do tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e pontes de hidrogênio (FOWKES, 1962)

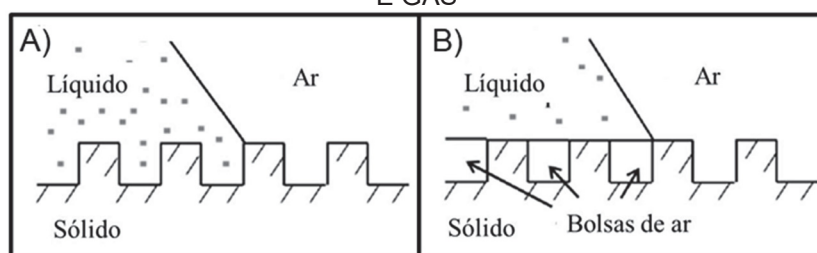
4.4 MODELOS DE MOLHABILIDADE EM SUPERFÍCIES RUGOSAS

Conforme mostrado no tópico anterior, a molhabilidade pode ser classificada de acordo com o ângulo de contato, θ . No entanto, as superfícies ideais que apresentam-se lisas, quimicamente homogêneas, insolúveis e não reativas não existem. Historicamente, os estudos da molhabilidade foram

desenvolvidos sobre materiais poliméricos, os quais possuem baixa energia de superfície. A verificação do ângulo de contato (θ) não leva em consideração as características de rugosidade superficial. O ângulo formado entre o líquido e o sólido formam pequenos ângulos de contato real. Neste sentido, a rugosidade superficial pode interferir no resultado e o ângulo de contato obtido é aparente. Neste sentido, diversos modelos são apresentados indicando as melhores características para obtenção de filmes com características hidrofóbicas (MARMUR, 2009).

Dois modelos de molhabilidade são usualmente citados em artigos que envolvem a rugosidade e a molhabilidade: Wenzel (1936) e Cassie-Baxter (1944). No modelo proposto por Wenzel, mostrado na FIGURA 8 (A), a gota de água tende a molhar toda a superfície e o grau de molhabilidade está relacionado diretamente com a rugosidade não levando em consideração a presença de bolsas de ar nas rugosidades, sendo classificado como um modelo homogêneo. Neste modelo, a redução de energia de superfície e o aumento do ângulo de contato é dada pelo acréscimo da rugosidade por unidade de área.

FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DOS MODELOS DE MOLHABILIDADE (A) DE WENZEL E (B) CASSIE-BAXTER COM INDICAÇÃO DA FORMAÇÃO DAS INTERFACES SÓLIDO, LÍQUIDO E GÁS



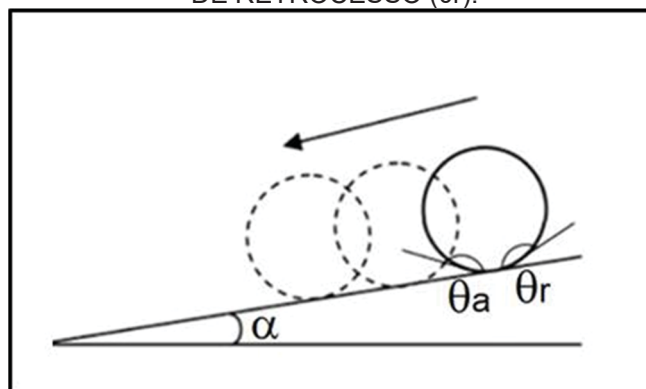
FONTE: Adaptado de BHUSHAN e JUNG (2011).

No modelo proposto por Cassie-Baxter, mostrado na FIGURA 8 (B), há a presença de bolsas de ar entre as rugosidades. Pode-se comparar este modelo a uma cama de pregos, onde a ponta dos pregos distribui as tensões interfaciais (sólido-líquido-ar) pela superfície de uma gota de água. A heterogeneidade pela formação destas bolsas de ar na superfície contribui para a formação dos pequenos ângulos de contato aparente entre as interfaces.

Estes modelos são utilizados para prever o comportamento da molhabilidade. No entanto, existem diversas outras formas de avaliar estas

características. Um isolador elétrico possui uma geometria e uma heterogeneidade química não padronizada. Segundo as especificações normatizadas de produção, a saia do isolador elétrico possui ângulo de inclinação (α) em relação ao seu centro que deve exceder a 5° (ABNT, 2005). O ângulo α gera uma alteração no formato da gotícula de água e forma dois ângulos: o de avanço (θ_a) e o de retrocesso (θ_r). Considera-se, neste caso, que a histerese é uma medida de dissipação de energia durante o escorregamento de uma gotícula por uma superfície, conforme mostrado na FIGURA 9, possibilitando a retirada de sujidades depositadas por intempéries naturais e/ou artificiais (BHUSHAN e JUNG (2011)).

FIGURA 9 – ILUSTRAÇÃO DO EFEITO AUTOLIMPANTE DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS COM ÂNGULO DE INCLINAÇÃO α COM FORMAÇÃO DOS ÂNGULOS DE AVANÇO (θ_a) E DE RETROCESSO (θ_r).



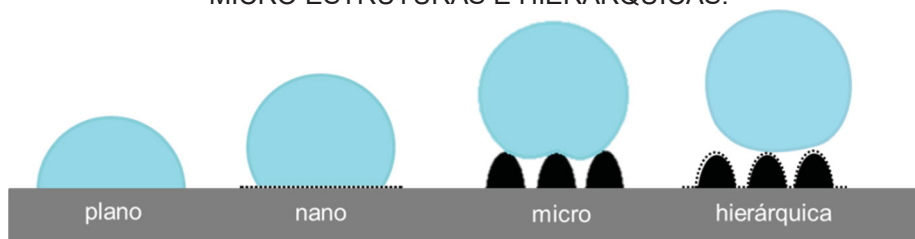
FONTE: Adaptado de BHUSHAN e JUNG (2011).

Os materiais que apresentam a propriedade de autolimpeza podem ser facilmente limpos com um fluxo de água natural, tal como a chuva e a condensação de água (orvalho), que por sua vez, reduz significativamente o custo de manutenção preventiva (BANERJEE et al., 2015).

Conforme mencionado anteriormente o efeito de rugosidade pode ser determinístico na obtenção de superfícies com características específicas de molhabilidade. A estruturação superficial pode ser a chave na obtenção de superfícies autolimpantes, seja por hidrofilicidade ou hidrofobicidade. Na literatura Bhushan e Jung 2011, apresentaram o efeito da nano e micro rugosidade e as relacionaram com a propriedade da molhabilidade. Na FIGURA 10, estão apresentadas as características de rugosidade superficial,

onde a micro e a nano rugosidade em conjunto interferem na molhabilidade, estas são intituladas de estruturação hierárquica.

FIGURA 10 – EXEMPLOS DE MOLHAMENTO DE SUPERFÍCIES COM DIFERENTES ESCALONAMENTOS DE RIGOSIDADES. INICIALMENTE LISA, COM NANO ESTRUTURAS, MICRO ESTRUTURAS E HIERÁRQUICAS.



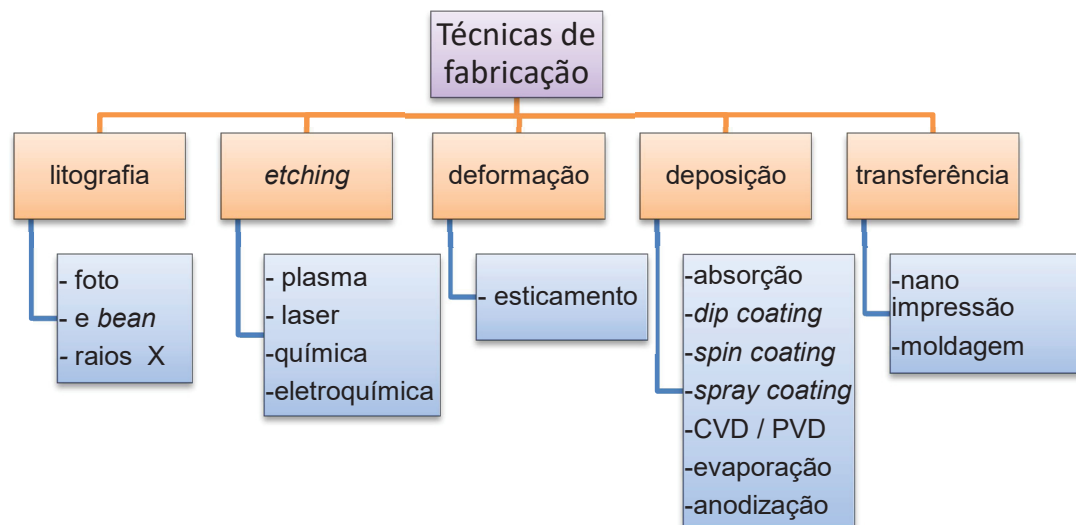
FONTE: Adaptado de BHUSHAN E JUNG (2011).

Conforme é possível perceber a característica hidrofóbica apresenta-se como a melhor maneira de obter a propriedade autolimpante. Na literatura são apresentadas técnicas de alteração superficial para produzir essa propriedade funcional, conforme discutido na sequência.

4.5 TÉCNICAS PARA PROMOVER ALTERAÇÃO SUPERFICIAL

Processos de modificação superficial são aplicados em escalas fabris e laboratoriais nos mais diversos tipos de superfícies de materiais. As características morfológicas dos filmes depositados são avaliadas pelos estados de energia da superfície e rugosidade. Neste sentido, é possível observar no fluxograma de processos da FIGURA 11 as diversas técnicas disponíveis para alteração superficial para obter superfície hidrofóbica. Dentre elas pode-se destacar o laser de CO₂, o plasma, o “etching” químico, a litografia, o processamento por sol-gel, a camada por camada (“layer by layer”), a montagem coloidal, a deposição química de vapores (CVD), a deposição física de vapores (PVD) e o eletro “spinning” (MA e HILL, 2006). A alteração de rugosidade e da composição química da superfície por processamentos físico-químicos de modificação superficial são apresentados na literatura como fundamental para obtenção do efeito autolimpante (MA; HILL, 2006).

FIGURA 11 – DIAGRAMA DE PROCESSOS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL PARA A PRODUÇÃO E OBTENÇÃO DE NANO E MICROESTRUTURAS COM CARACTERÍSTICA HIDROFÓBICA.



FONTE: Adaptado de BHUSHAN e JUNG (2011).

Para os processos de deposição de filmes finos, há comercialmente, uma variedade de equipamentos disponíveis, cada qual com suas particularidades. Em ambientes de vácuo, os que se destacam são o CVD e o PVD. Nos processos envolvendo a deposição na fase vapor, dois grupos são comumente citados: CCVD (“conventional chemical vapor deposition”) e PVD (“physical vapor deposition”) (BUNSHAH, 2001). No processo CCVD o material em fase vapor é aspergido sobre a superfície do substrato, normalmente aquecido para que ocorram reações químicas. Esse processo pode ser ou não assistido por um plasma (PECVD). No PVD as reações de evaporação, “sputtering” ou ablação por laser ocorrem pela transferência de energia de um gás ionizado sobre um alvo sólido, o qual será condensado sobre o substrato em forma de filme (BUNSHAH, 2001; KELLY; ARNELL, 2000; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994). Neste contexto, tem-se os processos CCVD e PVD assistidos a plasma como PACVD e PAPVD. Na TABELA 2, estão mostradas as características básicas de deposição em evaporação, PVD e CVD. A evaporação térmica é inserida no contexto de processo físico. Informações sobre o plasma será melhor descrita no Capítulo 4.6.

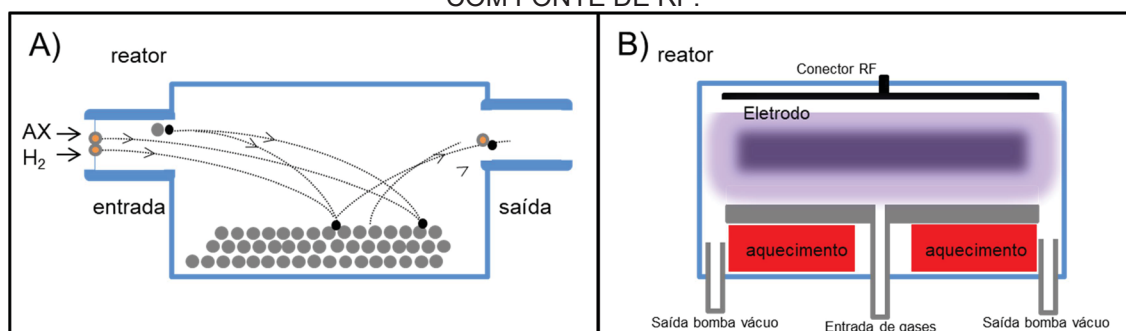
TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS DE DEPOSIÇÕES COM AS TÉCNICAS DE EVAPORAÇÃO, PVD E CVD.

	Evaporação	PVD	CCVD
Mecanismos de produção de deposição de espécies	Energia térmica	Transferência de <i>momentum</i>	Reação química
Taxa de deposição (Å/min)	Acima 750.000	Baixo, exceto para metais puros (10.000)	Moderado (200 – 2500)
Espécies depositadas	Átomos e íons	Átomos e íons	Átomos
Deposição de metais	Sim	Sim	Sim
Deposição de ligas	Sim	Sim	Sim
Deposição de refratário	Sim	Sim	Sim
Energia de espécies depositadas	Baixa (0,1 – 0,5 eV)	Pode ser elevada (1 – 100 eV)	Elevada se assistida a plasma
Bombardeamento do substrato/ depósito	Normalmente não	Sim	Possível
Perturbação da interface de crescimento	Normalmente não	Sim	Sim (por fricção)
Aquecimento externo do substrato	Sim normalmente	Depende do equipamento. Geralmente não	Sim

FONTE: Adaptado de Bunshah, 2001.

Processos CCVD são amplamente utilizados na indústria de revestimentos devido à grande variedade de elementos que podem ser depositados com elevado grau de homogeneidade e pureza dos filmes. O sistema convencional de um reator CCVD consiste em vaporizar o material precursor do filme, o qual será ativado termicamente. Na FIGURA 12 (A) está apresentado um esquema da reação de um processo CCVD, e na FIGURA 12 (B) o CVD assistido a plasma (fonte de microondas, RF, etc) (BUNSHAH, 2001).

FIGURA 12 – (A) SISTEMA DE PLASMA CVD CONVENCIONAL E (B) ASSISTIDO A PLASMA COM FONTE DE RF.



FONTE: Adaptado de Bunshah (2001).

As características físico-químicas dos filmes podem ser alteradas com o processo de aquecimento, o qual pode ser direto ou indireto. Três maneiras de aquecimento são comumente utilizadas: porta substrato aquecido

(aquecimento resistivo ou indutivo); calor radiante (radiação térmica ou óptica: filamento de tungstênio ou laser); e o aquecimento de um condutor ou indução de RF (substrato condutivo).

Quatro reações ocorrem durante o processo CCVD, onde AX é o sólido e B(g) o gás.

- reações térmicas de decomposição (reação pirólica):

$$AX(s) \rightarrow B(g).$$
- reações de redução (gás reduzido por agente redutor (H_2)):

$$2AX(g) + H_2(g) \rightarrow 2A(s) + 2HX(g).$$
- reações de deslocamento (reação de troca sólido/gás):

$$AX(g) + B(g) \rightarrow AB(s) + X(g).$$
- reações desproporcionais (reação de aumento ou diminuição das espécies):

$$TiCl_2(g) \rightarrow Ti(s) + TiCl_4(g).$$

No processo de deposição pela técnica de CVD está apresentada a formação de filmes uniformes com características superficiais específicas. No entanto, na literatura, as deposições de filmes por esse método necessitam de tempos de 10 a 120 min para a formação dos filmes (LEE et al., 2011).

Os processos envolvendo PVD são divididos em duas categorias: “sputtering” e evaporação. Essas tecnologias são amplamente aplicadas em filmes decorativos, supercondutores e etc. A espessura desses filmes varia desde angstroms até microns, partindo da pulverização catódica “sputtering” ou com fontes de energia externa, como é o caso da utilização de feixes de elétrons para gerar a evaporação do material a ser depositado (BRAITHWAITE, 2000; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994).

A utilização da tecnologia de plasma do tipo “magnetron sputtering” (PVD) para a deposição dos filmes finos torna-se uma ferramenta produtiva de importância, devido ao controle das variáveis de processo, bem como na eliminação de subprodutos durante a formação do filme. Com a utilização da técnica PVD como baixa corrente (1 a 100 A, dependente da intensidade de campo do “magnetron” e condições globais de equipamento), tensão da fonte de ± 500 V, taxa de deposição entre 1 a 10 nm/s, obtém-se baixa energia térmica no substrato, uniformidade dos filmes depositados, revestimentos densos e aderentes, possibilidade de deposição de diversos metais e

possibilidade de obtenção de diversas características superficiais (KELLY; ARNELL, 2000; BUNSHAH, 2001).

4.6 A TECNOLOGIA DO PLASMA

O plasma é descrito como sendo o quarto estado da matéria. Estima-se que 99% do cosmos seja constituído por ele. Diversos fenômenos naturais são descritos como plasma, como por exemplo: raios, aurora boreal, estrelas e etc. Em nosso cotidiano, o plasma está em lâmpadas fluorescentes, televisão a plasma, na chama de uma vela, em motores combustão entre outros. O plasma é gerado devido a uma fonte de elétrons, podendo este ser produzido em ambiente de vácuo ou não e na presença de um gás. Este, quando utilizado nos processos a plasma está eletricamente neutro. No entanto, quando ionizado, passa a interagir por colisões e radiações eletromagnéticas, tornando-se condutor (CONRADS; SCHMIDT, 2000; BITTENCOURT, 2003; CHENG; CHANG, 2002).

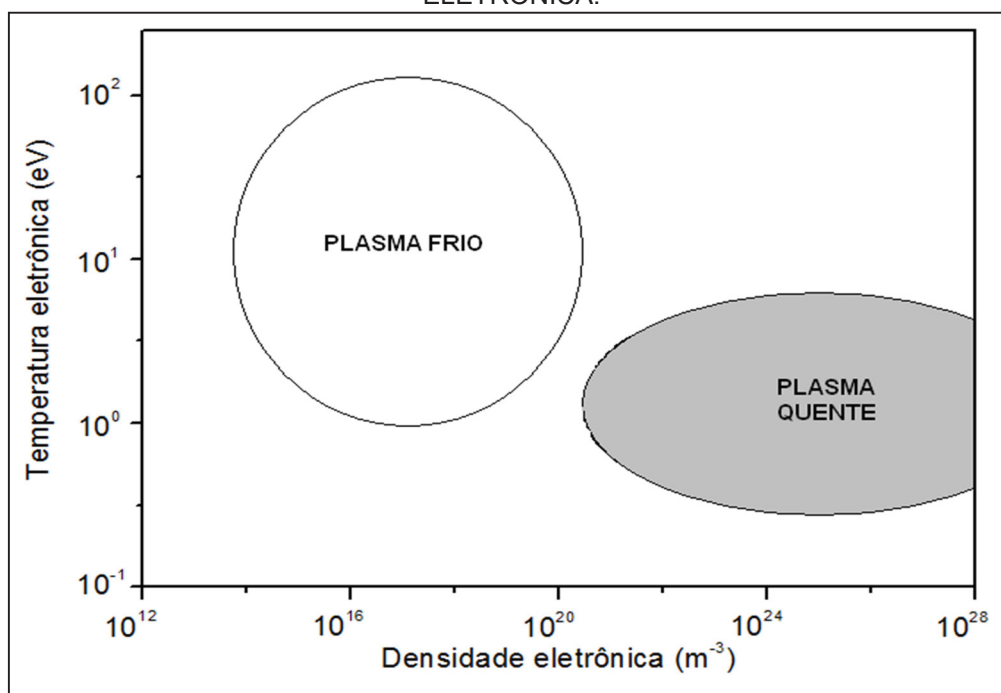
Tecnologicamente, o plasma é empregado em estudos em laboratórios e diretamente na indústria. Dos benefícios apresentados pelo plasma destacam-se o baixo consumo energético, as reduções de gases nocivos ou subprodutos e da quantidade de matéria prima para filmes finos, com a diminuição do preço do produto final (ROTH, 2001).

Pode-se dividir o plasma em duas categorias: térmico (alta densidade de elétrons) e frio (baixa densidade de elétrons). O plasma térmico é caracterizado pelo equilíbrio termodinâmico dos elétrons e das partículas, sendo o gás completamente ionizado. Exemplos de plasmas térmicos são aqueles produzidos por arcos voltaicos em corrente contínua, tochas de plasma com rádio frequência (RF) ou indutivamente acoplado. O plasma frio, ou de não equilíbrio, é caracterizado por possuir baixa densidade energética e baixo grau de ionização. Pode-se incluir aqueles de baixa pressão, com aplicação de corrente contínua, RF, descargas fluorescentes (neôn) e de efeito corona. Na FIGURA 13, estão mostrados os dois tipos de plasma com relação ao aumento da densidade (m^{-3}) e temperatura eletrônica (eV).

O tratamento de superfícies por plasma é uma tecnologia que vem sendo aplicada por indústrias de alta tecnologia, bem como nas mais

tradicionais, tendo um impacto direto sobre a economia mundial. Para tal, estão sendo utilizadas as mais diversificadas técnicas de deposição de filmes como “sputtering”, polimerização para fabricação de micro circuitos, endurecimento de superfícies, aspersão térmica, geração de microondas, fusão a arco e sinterização.

FIGURA 13 – DESENHO ILUSTRATIVO DA REGIÃO DA TEMPERATURA DE ELÉTRONS DOS SISTEMAS DE PLASMA TÉRMICO (QUENTE) E FRIO, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA.



FONTE: Adaptado de BOULOS (1991).

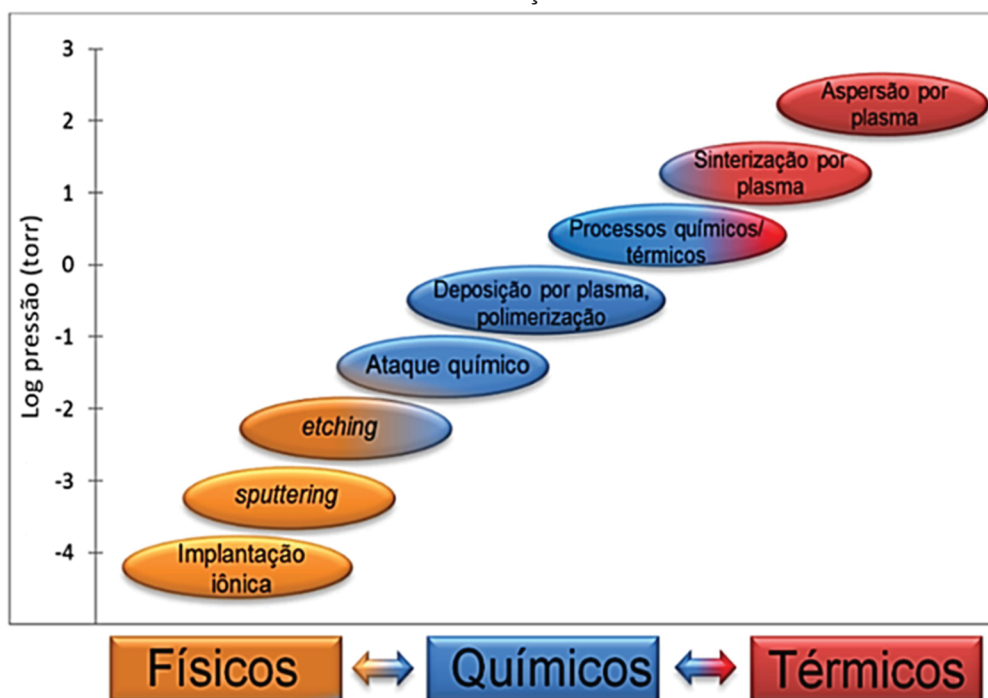
As colisões geradas no plasma são classificadas em elásticas, quando não mudam a energia interna do átomo neutro, porém há um aumento de energia do sistema e inelásticas, onde há modificação eletrônica resultando na formação dos íons (BRAITHWAITE, 2000). As interações entre o elétron, o átomo e a molécula, estão descritos:

- ionização: as partículas, quando aceleradas, colidem com uma molécula ou átomo do gás, retirando elétrons e deixando-o com carga positiva (íon positivo), conforme: $e^- + X_2 \rightarrow X_2^+ + 2e^-$;
- dissociação: a molécula XY divide-se em fragmentos ionizados e não ionizados, chamados radicais: $e^- + XY \rightarrow X + Y + e^-$; $e^- + XY \rightarrow X^+ + Y + 2e^-$; e

- excitação: quando as espécies absorvem a energia, mudando seu estado vibracional ou rotacional na reação, conforme: $e^- + X \rightarrow X^* + e^-$.

Nos processos apresentados na FIGURA 14, verifica-se que em baixas pressões, região na qual a frequência de colisão das espécies (átomos e elétrons) é menor, sendo considerado físico por natureza. Com o aumento da pressão, a frequência das colisões tende a aumentar e as reações químicas se tornam os agentes modificadores da superfície. Quando a pressão está próxima da atmosférica, os processos se tornam térmicos, podendo substituir formas de combustão (ALVES, 2001).

FIGURA 14 – DESENHO ILUSTRATIVO DOS PROCESSOS A PLASMA IDENTIFICADOS DE ACORDO COM A PRESSÃO DE TRABALHO E CLASSIFICAÇÃO QUANTO O TIPO DE INTERAÇÃO.

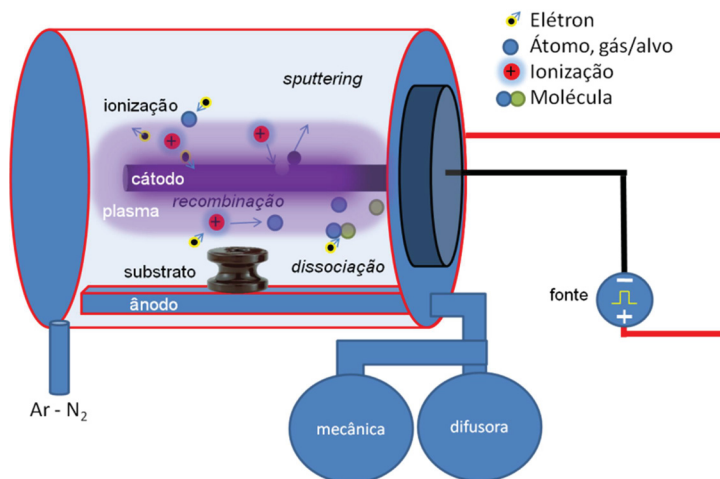


FONTE: Adaptado de ALVES JÚNIOR (2001).

Na FIGURA 15, estão mostradas esquematicamente as características de deposição de filmes e as interações entre os átomos que ocorrem dentro de um reator. As interações que ocorrem no plasma atacam a superfície do próprio reator com íons energéticos, produtos voláteis e elétrons. Ataques direcionados ao substrato são definidos como “etching” e são importantes na fabricação de circuitos integrados. Quando há corrosão do cátodo, comumente chamado de “sputtering”, o material é ejetado de forma direcionada à superfície do substrato

(MUHL; PEREZ, 2015; BRAITHWAITE, 2000; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994).

FIGURA 15 – DESENHO ILUSTRATIVO DE UM REATOR DE PLASMA EM AMBIENTE DE VÁCUO, APRESENTANDO AS PRINCIPAIS INTERAÇÕES QUÍMICAS NO MEIO.



FONTE: MAZUR (2014)

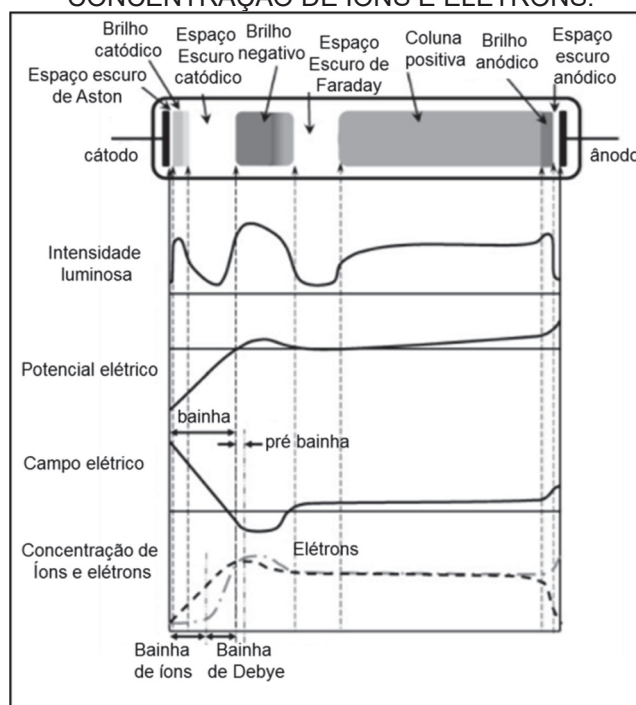
O plasma formado entre placas paralelas de corrente contínua, apresentam regiões distintas resultantes das interações apresentadas anteriormente. Esse processo e suas principais constituintes estão apresentados esquematicamente na FIGURA 16.

Para cada região é possível comparar as características de luminosidade, potencial elétrico, campo elétrico e concentração de íons e elétrons. A tensão aplicada entre o cátodo e o ânodo não produz um campo elétrico uniforme, sendo este mais intenso no cátodo, estendendo-se até o ânodo. A região compreendida em frente ao cátodo é onde ocorrem as principais reações de “sputtering”. O espaço escuro de Aston é a região onde há maior concentração de elétrons e está presente na utilização de gases nobres.

A região de brilho catódico é a mais importante. Nela os elétrons ganham energia suficiente para ionizar, gerar pulverização catódica e emitir a luz característica do gás utilizado. O espaço escuro catódico possui um forte campo elétrico, carga positiva e alta densidade de íons. O tamanho desta região depende das características do plasma (tensão, pressão, temperatura do elétron e densidade). É designado de escuro devido ao aumento de energia

de elétrons (30 eV) e redução da seção transversal, a qual reduz a intensidade luminosa.

FIGURA 16 – DESENHO EXPLICATIVO DE UMA DESCARGA LUMINESCENTE DE CORRENTE CONTÍNUA DE PLACAS PARALELAS COM INDICAÇÕES DAS CARACTERÍSTICAS DE INTENSIDADE LUMINOSA, POTENCIAL E CAMPO ELÉTRICO, CONCENTRAÇÃO DE ÍONS E ELÉTRONS.



FONTE: Adaptado de MUHL; PEREZ (2015); BRAITHWAITE (2000).

A região de brilho negativo é onde ocorre a maior luminosidade. Devido à alta energia dos elétrons é a região onde há uma maior probabilidade de interação elástica e subsequente excitação e ionização. Esses processos de colisão produzem cargas positivas e negativas, sendo que na região onde elas são aproximadamente iguais, há a redução do campo elétrico. A coluna positiva possui um pequeno campo elétrico suficiente para manter as colisões de ionização e de excitação. A última região é a do ânodo que causa a repulsão dos íons e atrai os elétrons que por esse motivo brilha mais intensamente. Na região escura da bainha há uma maior presença de elétrons (MUHL; PEREZ, 2015; BRAITHWAITE, 2000; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994).

As características de formação do plasma em placas paralelas de corrente contínua podem ser alteradas devido às condições de abertura do plasma (tensão, corrente, tipo de fonte, pressão de trabalho e etc.), as quais

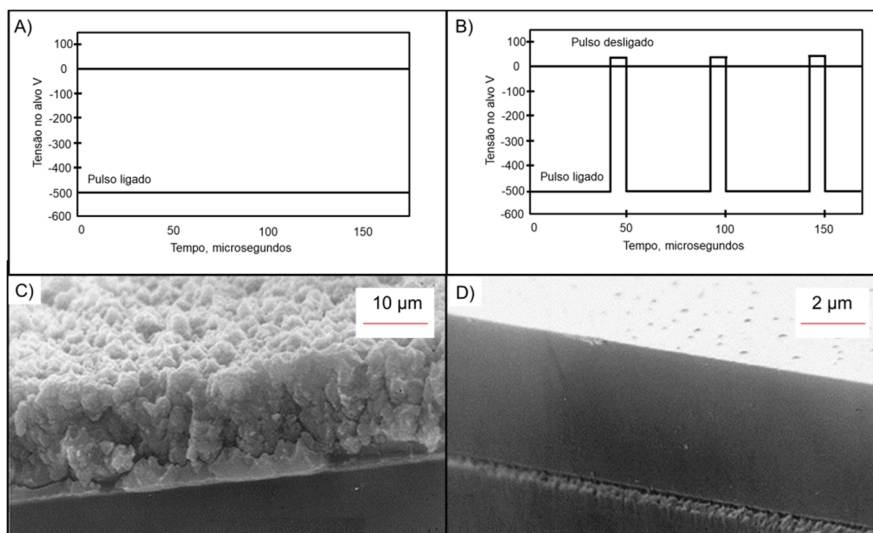
levam a formação de arcos elétricos e a não geração das referidas regiões (BRAITHWAITE, 2000). No sentido tecnológico de deposição de filmes, a corrosão do cátodo é de interesse e pode ser feita com a utilização do “sputtering” e de efeitos de campo magnético no plasma com a utilização de ímãs permanentes (ANDERS, 2014).

4.7 FONTES DE PLASMA

Diversas fontes para a obtenção de um plasma estão atualmente citadas na literatura. Essas fontes foram classificadas de acordo com a forma de energia, geometria dos reatores a serem utilizados bem como do objetivo a ser alcançado no tratamento. Usualmente, estão utilizadas fontes do tipo corrente contínua (CC) e contínua pulsada, corrente alternada (AC), rádio frequência (RF 13,56 MHz), impulso de alta potência “magnetron sputtering” (HIPINS), etc. (ANDERS, 2014; CORMIER et al., 2014). Na literatura, encontram-se descritos, ainda, modelos híbridos, onde foram utilizadas duas fontes para promover a deposição e/ou excitação dos íons (SAKAMOTO et al., 2013). As fontes baseadas em sistemas pulsados ganharam mercado devido as suas características de não formação de arco elétrico, longa estabilidade do processo, maior taxa de deposição e plasmas mais densos (BUNSHAH, 2001; ANDERS, 2014; CORMIER et al., 2014; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994).

Especificamente neste trabalho, foi utilizada uma fonte do tipo pulsada. Na FIGURA 17 (A), é possível visualizar o modo de funcionamento de uma fonte de corrente contínua ideal e na FIGURA 17 (B) uma de corrente contínua pulsada ideal. A diferença entre os dois modos está no ciclo de funcionamento. A fonte de corrente contínua permanece ligada e o material ejetado do alvo passa pelo plasma e perde energia cinética, reduzindo a taxa de deposição. Para o sistema pulsado, onde a frequência de pulso é de 20 kHz, com tempo de desligamento de 5 μ s, tensão inversa de 10% e tensão de 500 V, cada ciclo de desligamento fornece espaço para que o material ejetado do alvo seja depositado com um caminho livre entre o alvo e o substrato.

FIGURA 17 – GRÁFICOS E IMAGENS MICROGRÁFICAS CARACTERÍSTICAS DE FONTES DE TENSÃO EM CORRENTE CONTÍNUA (A) E PULSADA (B) COM RESPECTIVA ANÁLISE MORFOLÓGICA DA DEPOSIÇÃO.



Fonte: Adaptado de KELLY; ARNELL (2000); KELLY et al., (1996).

Neste sentido, houve diferenças na morfologia dos filmes depositados, conforme estão apresentados na FIGURA 17 (C – D). Os filmes depositados com sistemas pulsados apresentaram característica lisa e densa (KELLY et al., 1996; KELLY; ARNELL, 2000).

4.8 PROCESSO DE “SPUTTERING” COM A UTILIZAÇÃO DO SISTEMA MAGNETRON

Pode-se definir “sputtering” como um processo de bombardeamento de partículas energéticas em um sólido, promovendo um desarranjo e ejeção dos átomos da superfície. Inicialmente, este era indesejado, uma vez que havia a destruição do cátodo. Entretanto, atualmente vem sendo largamente utilizado na indústria de processamento de materiais e de deposição de filmes finos (HUDIS, 1973; KELLY; ARNELL, 2000; KELLY et al., 1996; ANDERS, 2005).

Existem diversas formas para a geração da pulverização catódica ou “sputtering”. A utilização de radiações eletromagnéticas, radiofrequência e corrente contínua são as mais empregadas. A excitação dos átomos do gás faz com que haja a aceleração dos elétrons livres dentro da câmara. Os íons pesados positivos adquirem energia cinética suficiente para colidirem com a

superfície e ejetar os átomos. Estes íons são os responsáveis por bombardear o alvo e retirar o material para depositar no substrato (BERRY et al., 1968).

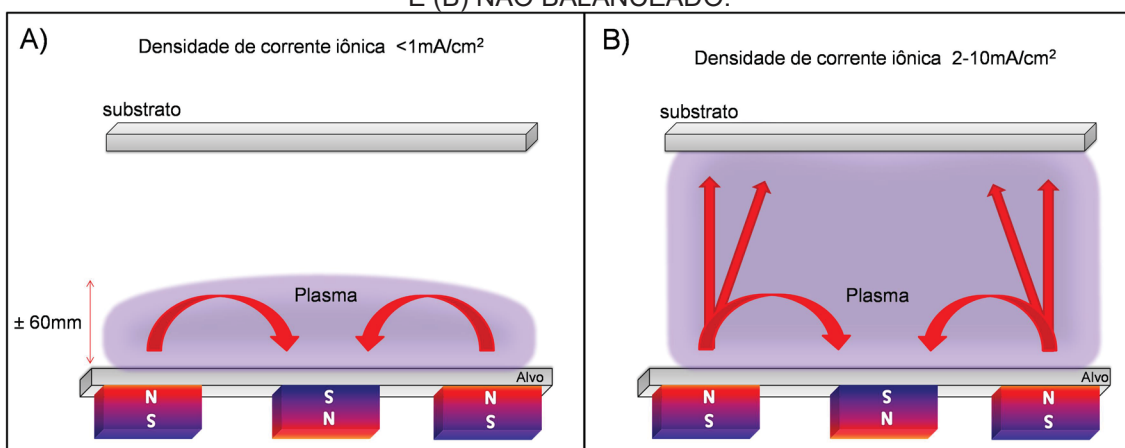
Nas descargas de plasma em condições de placas paralelas os íons gerados são dispersos em todo reator, interagindo com o substrato e com a parede. Com intuito de manter os elétrons e íons próximos ao alvo utilizam-se ímãs permanentes. Esse confinamento magnético desvia a trajetória das espécies geradas, as quais são aceleradas contra o alvo aumentando a taxa de “sputtering” e a consequente deposição do material (BRAÜER et al., 2010; KELLY; ARNELL, 2000).

As fontes de plasma baseadas no “magnetron” são importantes para o processo de deposição iônica devido ao fornecimento de fluxo de íons com boa reprodutibilidade e com possibilidades de dimensionamento industrial. Os alvos podem ter mais de um metro de comprimento, com a devida montagem do sistema de “magnetron” e o controle da fonte emissora de íons, que define a área em que os íons mais energéticos irão colidir com o alvo (ANDERS, 2005).

Os “magnetrons” são projetados nas mais diversas formas. Estes, dependem de sua aplicação, podendo ser do tipo planares, cátodo simples ou duplo, cilíndricos com movimentação ou não do substrato. Também, este pode ser classificado em convencional ou balanceado (FIGURA 18(A)) e não balanceado (FIGURA 18(B)). No balanceado as linhas de campo se fecham para formar o confinamento com uma distância média da bainha de 60 mm em relação ao alvo. Para o não balanceado a construção magnética possibilita a ejeção de material pulverizado e íons contra o substrato (KELLY; ARNELL, 2000).

A utilização de “magnetrons” permite melhorar a taxa de deposição de filmes. Para tanto, as características da fonte geradora de plasma, bem como o tamanho alvo são determinísticos nesta relação (KELLY; ARNELL, 2000). Uma “deficiência” quanto a utilização de fontes de plasma baseados em “magnetrons” é a direcionalidade da deposição. Neste contexto, a utilização de mais “magnetrons” ou arranjos rotacionais para melhorar a dispersão do material depositado é de interesse (METEL et al., 2017).

FIGURA 18 – EXEMPLOS ILUSTRATIVOS DE “MAGNETRONS” DO TIPO (A) BALANCEADO E (B) NÃO BALANCEADO.



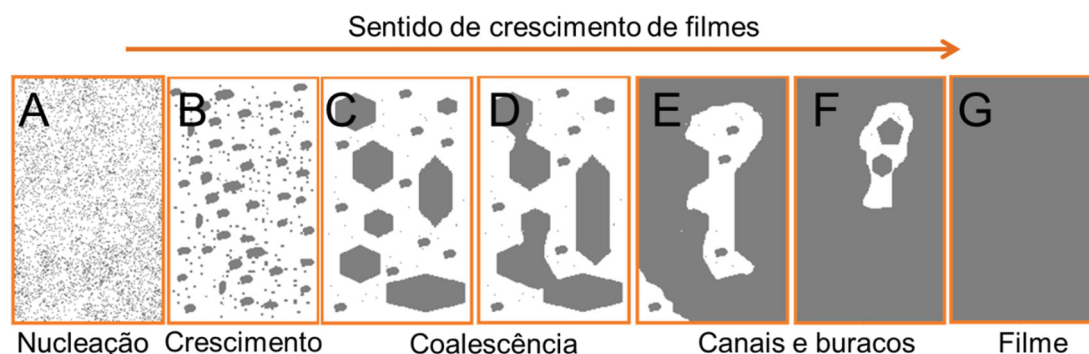
FONTE: Adaptado de KELLY; ARNELL (2000).

4.9 CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

A microestrutura dos filmes depositados é dependente de diversos fatores, tais como temperatura do substrato, as espécies gasosas, a pressão de trabalho, o ângulo de incidência (orientação da superfície em relação a direção do fluxo de revestimento), a geometria do “magnetron” (cilíndrico, planar, retangular), a distância entre a fonte de íons e o substrato (ANDERS, 2010; THORNTON; HOFFMAN, 1989).

Quando há o início do processo de deposição, os íons gerados, estes podendo ser de átomos de argônio, ou reativos (oxigênio), ejetam o material do alvo. Os átomos arrancados do alvo são direcionados a serem depositados em todo o reator abaixo do alvo. Os mecanismos de formação dos filmes estão ilustrados na FIGURA 19. Quando os primeiros átomos chegam à superfície do substrato eles são adsorvidos por regiões de maior energia de superfície, no entanto permanecem em estado migratório ou são re-evaporados. Com a chegada de outros átomos há uma maior chance de estabilizar o material depositado (FIGURA 19 (A)), sendo este estágio definido como nucleação. Posteriormente, estes aglomerados de filmes formam, por analogia, ilhas de crescimento (FIGURA 19 (B)), que coalescem horizontalmente (FIGURA 19 (C-D)). Essas coalescências, após começarem a se unir formam canais e buracos (FIGURA 19 (E-F)), que posteriormente fecham e formam os filmes contínuos (FIGURA 19 (G)) (BOGAERTS et al., 2002; CHAPMAN, 1980; MAZUR, 2014).

FIGURA 19 – MODELOS ILUSTRATIVOS DE DIFERENTES ETAPAS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS SOBRE A SUPERFÍCIE DE UM SUBSTRATO. PROCESSO DE NUCLEAÇÃO DE ÁTOMOS (A), CRESCIMENTO DO FILME (B) COM GERAÇÃO DE COALESCÊNCIAS (C-D), FORMAÇÃO DE CANAIS E BURACOS (E-F) E FILME CONTÍNUO (G).



Fonte: Adaptado de BOGAERTS et al., 2002; CHAPMAN, 1980; MAZUR, 2014.

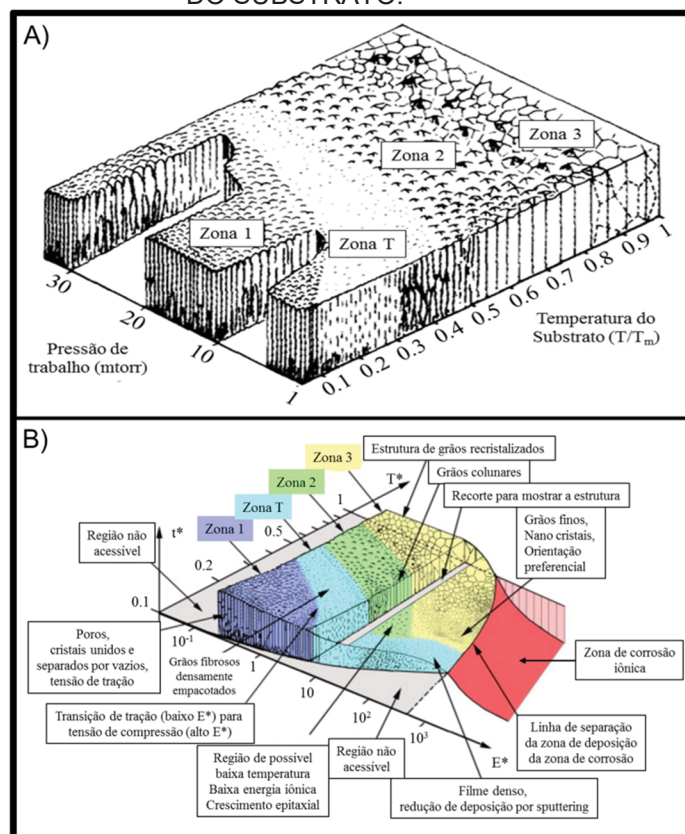
Posteriormente, a formação das primeiras etapas de deposição os filmes começam a crescer verticalmente e podem ser representados pelos diagramas de zonas estruturais. Neste diagrama, estão levados em consideração a pressão de trabalho e a temperatura de fusão do material a ser atomizado (alvo). A temperatura do substrato (T) é expressa em Kelvin e T_m é o ponto de fusão do material de revestimento. As zonas delimitadas na FIGURA 20 (A) foram descritas por Thornton e Hoffman (1989) como sendo a relação temperatura do substrato em função da pressão de argônio no processo. A “Zona T” ou zona de transição é onde ocorre o crescimento de estrutura fibrosa densa, lisa, altamente refletiva e de grandes tensões intrínsecas. Nesta região, formam-se filmes utilizados em revestimento decorativos. A “Zona 1” consiste em cristais finos com a presença de porosidades nos contornos de grão. A presença de defeitos na região pode ser devida à pressão de trabalho elevada e a rugosidade da superfície de deposição. Na “Zona 2” é possível observar o crescimento colunar com fronteiras distintas entre os cristais. A “Zona 3” é onde há uma maior quantidade de difusão de átomos depositados e que possuem uma influência dominante na estrutura final do filme. (THORNTON e HOFFMAN, 1989).

Na FIGURA 20 (B), está apresentado o conceito de um diagrama de zonas estruturais estendida, proposto por Anders (2010) que inclui o efeito do plasma e dos íons no processo de deposição. O conceito de diagrama de

zonas estruturais tem por finalidade prever de forma qualitativa a evolução microestrutural dos filmes depositados.

O desenvolvimento do diagrama de zonas estruturais deve levar em consideração não apenas os parâmetros primários como o alvo, a tensão, a pressão, o comprimento do pulso (quando houver), etc., mas, também, as condições gerais, tais como: i) substituir a linha T/T_m por um T^* que inclui a energia potencial que chega a superfície; e ii) alterar o eixo de pressão para E^* em escala logarítmica descrevendo o efeito de deslocamento e aquecimento causados pelo bombardeamento das partículas. A inclusão de um eixo z (t^*), o qual permite manter a ilustração qualitativa proposta por Thornton e Hoffman (1989), indica a redução de espessura por densificação e “sputtering” na superfície do substrato. Este artifício permite, também, incluir uma espessura negativa quando há a degradação da superfície do substrato por bombardeamento de íons.

FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA: (A) INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PRESSÃO DE ARGÔNIO NA FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE REVESTIMENTOS METÁLICOS COM O USO DA TÉCNICA DE PLASMA MAGNETRON SPUTTERING. (B) CONCEITO QUE LEVA EM CONSIDERAÇÃO A INTERAÇÃO DOS ÍONS NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.



FONTE: Adaptado de THORNTON; HOFFMAN, (a) (1989); Anders (2010), (b).

4.10 CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ÓXIDO TITÂNIO

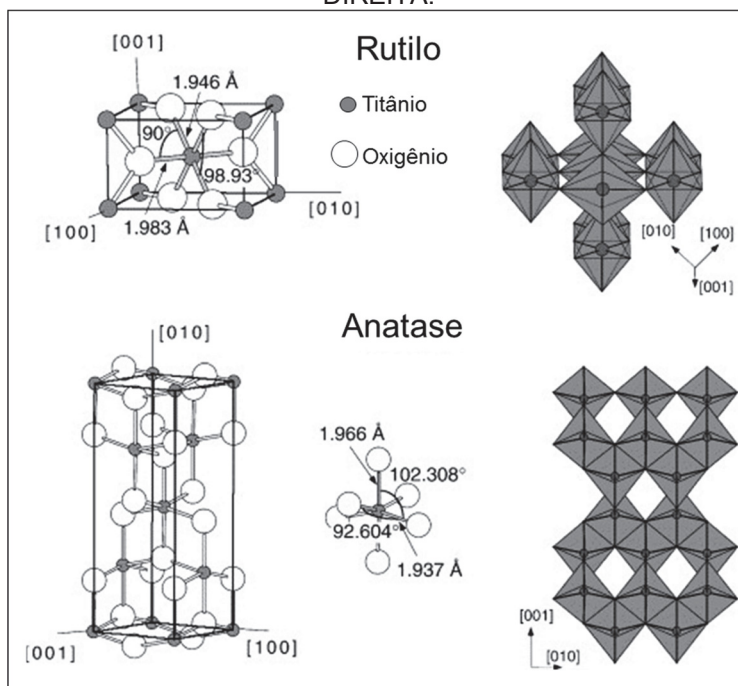
Filmes de óxido de titânio são amplamente utilizados nas mais diversificadas aplicações comerciais (telhas, vidros, cimento, tintas, etc.), devido as suas propriedades autolimpantes (hidrofílica e hidrofóbica) e fotocatalíticas. Especialmente, os filmes finos de óxido de titânio (TiO_2) possuem uma ampla aplicação no setor tecnológico devido as suas propriedades elétricas e ópticas específicas (CHEN; MAO, 2007; TOBALDI et al., 2017; DIEBOLD, 2003).

O TiO_2 apresenta diversas formas alotrópicas sendo as mais utilizadas: a anatase, o rutilo e a bruquita. As duas primeiras apresentam estrutura tetragonal e a terceira romboédrica. As células unitárias da anatase e do rutilo estão apresentadas ilustrativamente na FIGURA 21. No entanto, do ponto de vista tecnológico apenas as duas primeiras são amplamente aplicadas no setor de ciências de superfície. Nas células unitárias os átomos de titânio são rodeados por seis átomos de oxigênio em uma estrutura romboédrica, com uma pequena distorção. A estrutura anatase apresenta dimensões de célula unitária de $a=b=3,782 \text{ \AA}$; $c=9,502 \text{ \AA}$ e para o rutilo $a=b=4,587 \text{ \AA}$; $c=2,953 \text{ \AA}$. Na fase anatase, os octaedros estão conectados pelos planos na direção $[001]$.

Na fase rutilo os octaedros compartilham o átomo de oxigênio na direção $[110]$. Grande parte das propriedades das fases formadas são dependentes da estrutura química e física dos cristais em massa. No entanto, as estruturas nanométricas podem apresentar características específicas e análogas às apresentadas por um cristal maior (WAYCHUNAS et al., 2006).

O sistema titânio – oxigênio apresenta diversas fases estáveis, mostrando que o TiO_2 pode ser facilmente reduzido. Essa redução altera as características da cor de monocristais de TiO_2 , os quais, inicialmente, podem apresentar-se transparentes para a luz e posteriormente azul escuro (DIEBOLD, 2003).

FIGURA 21 – ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TITÂNIO NAS FASES ALOTRÓPICAS RUTILO E ANATASE. OS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES OCTAÉDRICAS SÃO INDICADOS AO CENTRO COM SEU EMPILHAMENTO OCTAEDRAL INDICADO À DIREITA.



FONTE: Adaptado de Diebold, 2003.

No trabalho realizado por Sakamoto e colaboradores (2013), foram avaliadas as características morfológicas dos filmes depositados por corrente contínua (CC), CC pulsado, radiofrequência (RF) assistida por CC e RF assistida por CC pulsado. As deposições, utilizando as fontes de CC e CC pulsado, mostraram um crescimento preferencial dos filmes na fase anatase. Para tanto, foi observado um crescimento da fase rutilo na utilização de RF e em pressões de trabalho de 0,4 e 1 Pa. O maior problema apresentado por esse tipo de fonte foi devido a presença do oxigênio como gás reativo, o qual, para o sistema apresentou uma baixa taxa de deposição (MUSIL, 2013).

Michel Mazur (2017) depositou filmes de titânio com a técnica de plasma pulsado “magnetron sputtering” com um alvo de 28,5 mm de diâmetro. Os filmes foram depositados com diferentes razões estequiométricas de O_2 e Ar, com predominância de fase anatase onde houve 100% de oxigênio e rutilo para razões de 1:2 (O_2 : Ar). Os filmes foram depositados com tempos de 90 minutos para 100% de oxigênio e de 60 minutos para outras estequiometrias. Essa diferença de tempo é devida ao baixo rendimento da deposição quando na presença de oxigênio. Análises das características de molhabilidade foram

realizadas e apresentaram ângulos de contato acima de 80°. Também, foram avaliadas as características de “band gap” do material, o qual apresentou 3,1 eV. Os filmes finos de titânio podem vir a apresentar características de molhabilidade hidrofílica e hidrofóbica.

As propriedades fotocatalíticas dos filmes de titânio foram apresentadas por Sakay et al., 2003; Yao e He, 2014, como uma forma de obter a sua capacidade autolimpante com a formação de uma fina camada de água superficial. A molhabilidade dos filmes de TiO_2 é reversível, ou seja, quando há incidência de raios ultravioletas (UV) os filmes tornam-se hidrofílicos e quando não há a presença de UV em hidrofóbicos.

Castanõ e colaboradores (2014) fizeram o recobrimento de óxido de titânio na parte inferior de isoladores elétricos cerâmicos para a obtenção de propriedades autolimpantes. Os isoladores permaneceram em ambiente com poluição por cinco meses. Após esse período os autores constataram uma redução das sujidades orgânicas superficiais. No entanto, em regiões de um alto teor de contaminantes inorgânicos o efeito autolimpante não foi constatado.

Outra forma de obtenção de alteração de molhabilidade foi a estruturação hierárquica de superfícies, podendo ser em escala micro, sub micro e nanométrica, conforme reportado por Liu e colaboradores (2017) no desenvolvimento de superfícies com titânio na forma anatase. A superfície produzida pelo processamento sol gel mostrou que as estruturas e os poros presentes na superfície quando em tamanho micrométrico geram superfícies com característica hidrofílica. Quando a superfície foi estruturada em tamanhos nanométricos ela apresentou um caráter hidrofóbico.

Algumas características intrínsecas dos filmes de titânio, como o “band gap” estão apresentadas na TABELA 3, junto com as técnicas de produção e substratos utilizados para a deposição de filmes de titânio. Esses resultados foram de interesse devido ao caráter semicondutor de alguns materiais empregados na produção de cerâmicas. Os filmes finos amorfos apresentaram um “band gap” próximo a 3,5 eV (Lin et al., 2006)

TABELA 3 – VALORES DE BAND GAP PARA FILMES DE TITÂNIO EM FUNÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.

Band gap (eV)	Processo	Precursor de titânio	Substrato	Referência
3,1; 3,3	CVD	Tetraisopropóxido de titânio. Recozimento à 600 °C.	Aço inox	LIN et al., (2006).
3,3; 2,2	CC “sputtering”	Alvo de titânio e zircônia. Deposição 250 °C recozimento de 100 a 500 °C.	Lamínula para microscopia	RANI et al., (2017).
3,4; 3,5	Evaporação térmica	Monóxido de titânio evaporado de um cadinho de tântalo, após o tratamento térmico em temperaturas de 300, 400 e 500 °C.	Lamínula para microscopia	ZRIBI et al., (2007).
3,2	PMS	Alvo de titânio com tempo de 90 a 60 min. Tamanho de alvo de 28,5 mm.	Silica, silica fundida e ligas TiAlV	MAZUR, (2017).

Fonte: Adaptado pelo autor, 2017.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, está apresentada a metodologia para a preparação dos substratos, a técnica plasma pulsado “magnetron sputtering” (PMS), a forma de seleção de parâmetros de deposição de filmes, o tratamento térmico e as técnicas de caracterização empregadas. Na TABELA 4, estão apresentadas as caracterizações utilizadas neste trabalho, assim como as propriedades funcionais e tecnológicas que cada técnica permite avaliar.

TABELA 4 – APRESENTAÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES AVALIADAS.

Técnicas	Propriedades funcionais e tecnológicas avaliadas.
Quatro pontas	Resistividade de folha Ω/\square .
AFM – força atômica	Rugosidade superficial (R_a).
UV-VIS	Transmissão óptica. Reflectância difusa. “Band gap” óptico. Coloração (CIE $L^*a^*b^*$).
Gota sêssil	Ângulo de contato da gotícula de água.
Borrifador	Classe de molhabilidade específica para isolador elétrico (Método C).
FEG	Análise morfológica e espessura dos filmes.
raios X	Característica cristalina Bragg-Brentano e rasante.
EDS, Raman e XPS	Análise química/ estrutural.
Nano indentação	Análise qualitativa por riscamento dos filmes.
“Tape test”	Aderência qualitativa dos filmes pós-deposição e tratamento térmico.
Análises de corrente de fuga	Corrente de fuga em laboratório e Testes em campo na Costa do Sauípe e Pituba (Bahia).

FONTE: o autor (2017).

Inicialmente, realizou-se a deposição de filmes de titânio em lamínulas para microscopia, que foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, para obtenção de resultados sobre a taxa de deposição (TD) nas condições preestabelecidas no equipamento PMS.

Na sistemática do trabalho se buscou, inicialmente, a adaptação do sistema PMS para as amostras pequenas e para isoladores elétricos comerciais. As propriedades iniciais avaliadas foram a molhabilidade e as características elétricas dos filmes depositados e tratados termicamente em amostras em escala reduzida. Posteriormente, foi efetuado um refinamento dos resultados, buscando compreender o mecanismo de deposição para a posterior

aplicação em protótipos de isoladores elétricos cerâmicos comerciais com aplicação *in situ*.

Todos os dados obtidos foram tratados e formatados graficamente no OriginPro 8. As fotografias (molhabilidade e testes em campo) foram obtidas com a câmera Sony α 3000 e Microsoft HD. As imagens e figuras foram montadas no Microsoft Power Point e posteriormente inseridas no trabalho. Os projetos de desenvolvimento do dispositivo rotacional e imagens foram obtidos no software "Auto Desk Fusion 360, student edition".

5.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

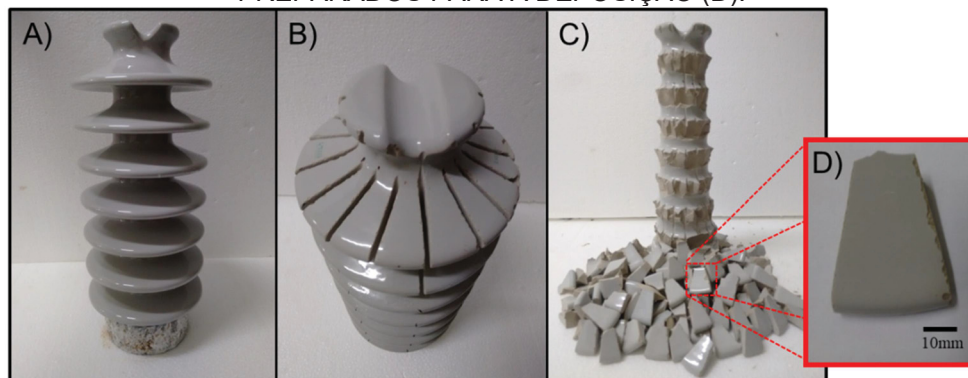
Substratos foram confeccionados de isoladores elétricos cerâmicos do tipo pilar, comercialmente disponíveis, da marca CST (Cerâmica Santa Terezinha FIGURA 22 (A)). Demais informações técnicas do isolador utilizado podem ser encontradas no APÊNDICE 1. Com uma esmerilhadeira angular, marca Philips, com rotações de 11000 RPM e disco diamantado com dimensões 4-3/8" X 3/4" – (110 x 20) mm, foram efetuados cortes nas saias do isolador no sentido borda/centro, conforme apresentado na FIGURA 22(B).

Com o auxílio de uma cunha as amostras foram desprendidas do corpo central, FIGURA 22 (C), obtendo-se partes em corpos de prova trapezoidais, que foram cortadas no sentido horizontal, de forma a se obter superfícies planas (FIGURA 22 (D)). Este corte foi realizado com o auxílio do equipamento Techcut 4, com rotação de 390 RPM, com disco diamantado de (125 x 0,37 x 12,5) mm. Os substratos foram lavados com água da rede, detergente e esponja, para a retirada de poeira e posteriormente foram colocados em uma estufa a 65 °C até serem utilizados, quando foram mais uma vez limpos com acetona e álcool isopropílico.

Para a obtenção da taxa de deposição (TD) e das composições químicas dos filmes foram preparadas lamínulas para microscopia (denominadas LM), da marca Precision, com dimensões (22 x 22) mm. As lamínulas para microscopia apresentaram uma superfície plana e lisa e foram utilizadas, também, para a avaliação das características dos filmes, uma vez que os substratos do isolador elétrico cerâmico possuíam uma superfície curva,

quimicamente heterogênea, o que dificultaria algumas caracterizações físico-químicas.

FIGURA 22 – ISOLADOR COMERCIAL (A), COM CORTES NO SENTIDO BORDA/ CENTRO (B), COM PARTES SEPARADAS DO CORPO DO ISOLADOR (C) E SUBSTRATOS PREPARADOS PARA A DEPOSIÇÃO (D).



FONTE: o autor (2017).

5.2 SISTEMA DE PLASMA “MAGNETRON SPUTTERING” (PMS)

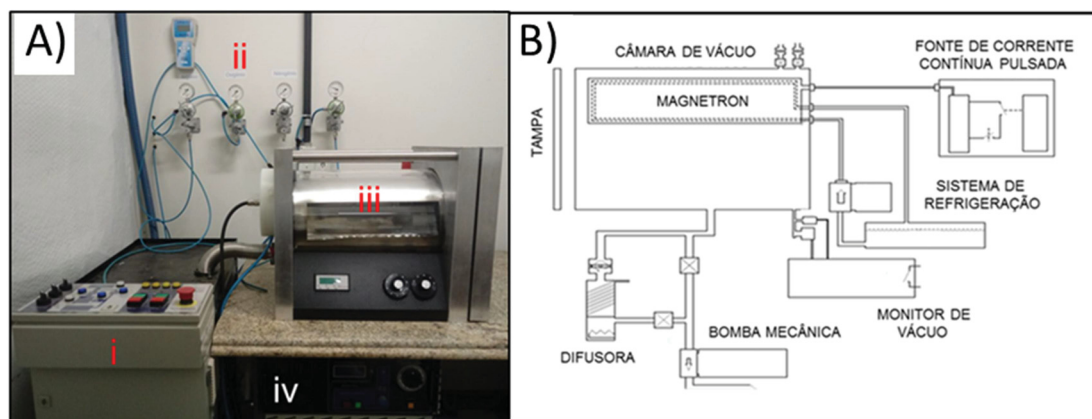
Diversos dispositivos compõem o equipamento PMS, incluindo o sistema de refrigeração, fonte de tensão, válvulas eletromecânicas, sensores para vácuo e etc. O sistema PMS empregado neste trabalho pode ser visualizado na FIGURA 23 (A) e seu esquema com suas principais partes podem ser visualizados na FIGURA 23 (B). O sistema de vácuo foi constituído por uma bomba mecânica ligada em série com uma bomba difusora.

O vácuo inicial foi feito apenas com a utilização da bomba mecânica, até que se atingisse uma pressão de 1×10^{-2} mbar. Então, com a abertura do bombeamento pela bomba difusora, o vácuo chegou próximo a 1×10^{-5} mbar. Após o processo de bombeamento, o gás de trabalho (argônio 99,999% de pureza) foi introduzido até a obtenção da pressão de 3×10^{-3} mbar, a qual foi determinada em trabalhos anteriores como sendo a melhor faixa de trabalho para a deposição do titânio neste sistema (PORTELLA, 2015).

O “magnetron” possui uma geometria retangular com dimensões de (80 x 250 x 3) mm. A distância entre o “magnetron” e o substrato onde se depositou os filmes foi de (130 ± 2) mm para o caso dos corpos de prova trapezoidais e LM. Para os protótipos há diferença em toda a extensão vertical entre o centro e a borda da saia, este diferencial não foi levado em

consideração no processo devido aos resultados obtidos de tempo de deposição. O posicionamento dos ímãs do “magnetron” neste trabalho é do tipo convencional, também chamado de balanceado.

FIGURA 23 – A) FOTO E (B) DESENHO ILUSTRATIVO DO ESQUEMA ELETROMECAÂNICO DO SISTEMA DE PLASMA DO EQUIPAMENTO DO SISTEMA PMS INSTALADO NO LABORATÓRIO DE PLASMA, ONDE: (i) SISTEMA DE CONTROLE; (ii) ENTRADA DE GASES; (iii) REATOR EM PIREX; E (iv) FONTE DE CORRENTE CONTÍNUA PULSADA.



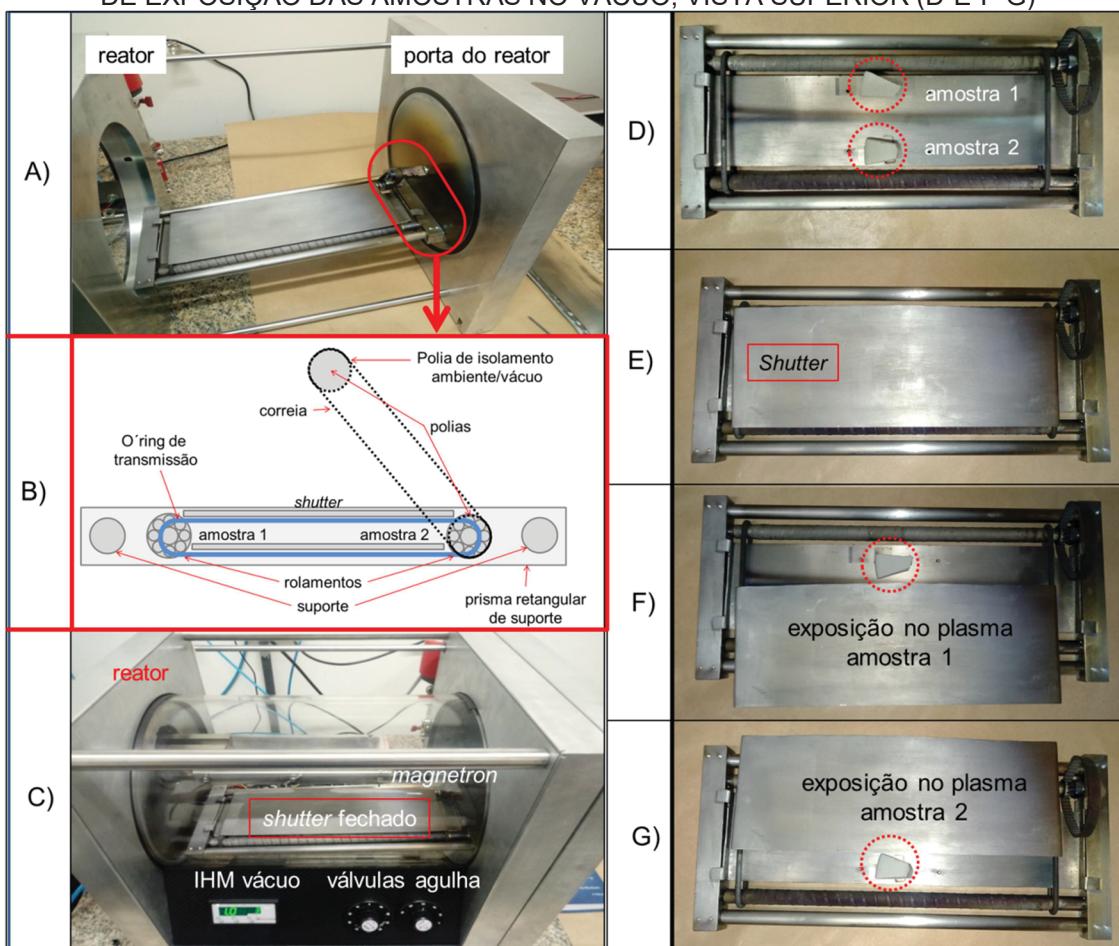
FONTE: o autor (2017).

5.3 DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO ROTACIONAL DE AMOSTRAS EM VÁCUO – DMAV

O sistema PMS apresentou algumas limitações de aplicação para geometrias com maior complexidade, devido à forma direcional da deposição (METEL et al., 2017). Com isso foi desenvolvido o DMAV, com o qual se objetivou a rotação da amostra (isoladores tipo pino, roldana e etc), dentro de um ambiente de vácuo com geometria cilíndrica granular (agregados graúdos e etc. (PORTELLA, 2017)) e, também, foi desenvolvida a função de “shutter”, cuja abertura deste, realizada externamente causou vantagens no sistema de deposição. Na FIGURA 24, está apresentado o arranjo do dispositivo montado para a utilização do “shutter”. Todo o dispositivo foi confeccionado em alumínio comercial AA6351-T6. Na FIGURA 24 (A) está apresentado o DMAV fixado na porta do reator com o sistema de vácuo aberto. O esquema da seção transversal foi apresentado na FIGURA 24 (B), onde é possível visualizar o posicionamento das amostras, o “shutter”, os rolamentos, a correia dentada, as polias sincronizadas, o rings de transmissão de movimento no interior do reator para os dois rolos (responsável pelo suporte mecânico do “shutter”), e o prisma

retangular de suporte para todo o conjunto. Quando a porta do reator foi fechada o DMAV ficou posicionado em toda a extensão do “magnetron” (FIGURA 24 (C)). O posicionamento das amostras pode ser observado sem a presença do “shutter”, conforme pode ser visualizado na parte superior da FIGURA 24 (D) e fechada quando o dispositivo encobre o porta-amostras FIGURA 24 (E). Quando a polia de isolamento ambiente/vácuo foi rotacionada o “shutter” foi deslocado, expondo a amostra ao titânio que está sendo ejetado do alvo (FIGURA 24 (F-G)). Informações complementares do projeto construtivo foram apresentadas no Apêndice 4 e 5.

FIGURA 24 – IMAGEM DO SISTEMA “SHUTTER” INSTALADO NA PORTA DO REATOR (A); DESENHO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA TRANSMISSÃO DE MOVIMENTO (B); PORTA AMOSTRAS COM O “SHUTTER” POSICIONADO DENTRO DO REATOR (C); PROCESSO DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS NO VÁCUO, VISTA SUPERIOR (D-E-F-G)



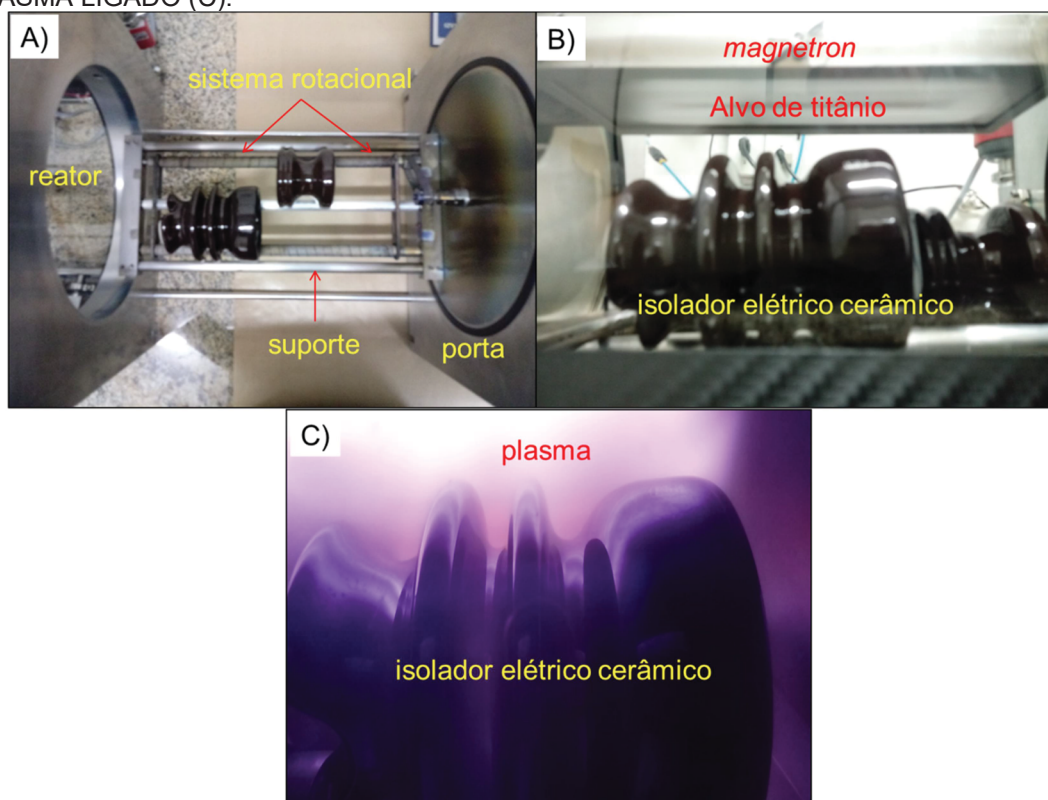
FONTE: o autor (2014).

Na FIGURA 25 (A) é possível visualizar o reator de plasma aberto com a adequação do DMAV para a aplicação em isoladores elétricos cerâmicos do

tipo pino, com diâmetro médio de 130 mm. Com a inclusão de mais um rolete central pode-se expandir à aplicação em amostras de isoladores do tipo roldana, os quais apresentaram um diâmetro médio de 80 mm. A disposição e a deposição das amostras dentro do reator podem ser visualizadas na FIGURA 25 (B-C). Informações adicionais do projeto construtivo podem ser consultadas nos Apêndices 6 e 7.

Para verificar as possíveis limitações de temperatura para o tratamento térmico em isoladores comerciais, foi utilizado um isolador cerâmico de sacrifício com um filme de titânio depositado com valores arbitrários durante os testes de funcionamento do DMAV. O primeiro teste de tratamento térmico foi realizado na temperatura de 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, com patamar de 30 minutos. A temperatura de 550 °C foi indicada na literatura para obtenção da fase cristalina anatase (CHEN; MAO, 2007; TOBALDI et al., 2017; DIEBOLD, 2003).

FIGURA 25 – SISTEMA ROTACIONAL INSTALADO NA PORTA DO REATOR DE PLASMA COM OS ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS (A). INDICAÇÃO POSICIONAL DOS ISOLADORES ABAIXO DO ALVO DE TITÂNIO (B) E DURANTE O PROCESSO COM O PLASMA LIGADO (C).



FONTE: o autor (2014).

5.4 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Na TABELA 5, estão apresentados os parâmetros das pressões de vácuo final e de trabalho, a tensão, a corrente, o ciclo de trabalho e a frequência utilizados para a deposição dos filmes de titânio. Estes parâmetros foram definidos em trabalhos anteriores e seguiram as características construtivas deste sistema PMS (MAZUR, 2014). Foram produzidos filmes com variações no tempo de deposição. Para os tempos entre 10 e 60 s, utilizou-se incrementos de 10 s. Para os tempos entre 60 e 300 s, utilizou-se incremento de 60 s. Os tempos de deposição foram programados diretamente na fonte de tensão. O melhor resultado de todas as características avaliadas foi aplicado no protótipo no sistema rotacional desenvolvido para esta finalidade.

TABELA 5 – DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE TITÂNIO.

Pressão final de vácuo (mbar)	Pressão de trabalho (mbar)	Tensão (V)	Corrente (A)	Ciclo de trabalho (%)	Frequência PWM (KHz)	Tempo de deposição em isoladores e lamínulas (s)
$\sim 5 \times 10^{-5}$	$\sim 3 \times 10^{-3}$	~ 535	$\sim 1,26$	50	20	10
						20
						30
						40
						50
						60
						120
						180
						240
						300

FONTE: o autor (2015).

5.5 TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES DE TITÂNIO

Os filmes pós-deposição foram submetidos a um processo de tratamento térmico de forma a alterar as suas propriedades elétricas, aderentes, morfológicas e ópticas. Foi verificada a distribuição de temperatura na câmara do forno, o qual, não apresentou variações. Testes iniciais foram feitos em isoladores comerciais para verificar o comportamento da cerâmica em temperaturas próximas a 550 °C, porém, com o surgimento de falhas no corpo cerâmico, escolheram-se temperaturas próximas a 400 °C. Todas as amostras e o protótipo, então foram tratados termicamente a 400 °C, com taxa

de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 30 min em ar. Ao finalizar o processo de recozimento, as amostras permaneceram em temperatura e pressão normais.

5.6 ANÁLISE DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As análises das características de rugosidade superficial foram realizadas no isolador elétrico comercial original e com os filmes. O equipamento utilizado foi o SPM 9600. O método de análise possibilitou correlacionar as características de rugosidade com as propriedades de molhabilidade da superfície analisada e com dados obtidos na literatura. Duas áreas de 50 μm^2 e 1 μm^2 foram analisadas e caracterizadas. Os parâmetros de rugosidade foram obtidos a partir de informações sondadas em 2 dimensões e 3 dimensões, cujo os resultados estão em função da rugosidade média (R_a) altura máxima média do perfil, rugosidade média quadrática (R_q) e uma rugosidade parcial de pontos (R_z). Foi utilizado uma ponta em modo não contato, por apresentar resultados mais precisos na caracterização da rugosidade e imagens mais nítidas. Os resultados foram apresentados na forma gráfica e em função da R_a , uma vez que essa é amplamente utilizada industrialmente.

5.7 ANÁLISES DA RESISTIVIDADE SUPERFICIAL PELA TÉCNICA DE QUATRO PONTAS

A resistividade dos filmes depositados e tratados termicamente sobre os substratos de isolador elétrico cerâmico foram obtidos com a técnica de sonda quatro pontas com o equipamento JANDEL, modelo universal Probe, em condições ambientes. Na FIGURA 26 é possível visualizar a montagem da aquisição dos dados pela técnica de quatro pontas.

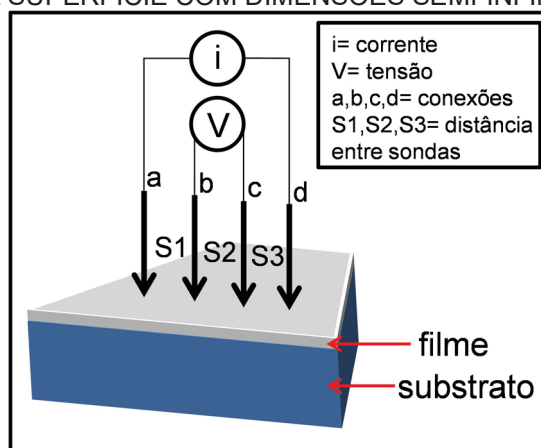
As pontas foram alinhadas de forma equidistante em 1 mm (FIGURA 26 (S1, S2 e S3)), sendo a força de contato entre a superfície e a ponta de 0,6 N. Foram realizadas 10 medidas em diferentes regiões do substrato original e do filme. Para a utilização da técnica, aplicou-se uma corrente elétrica (i) de

2 μA nos terminais apresentados na FIGURA 26 (a, d) e obteve-se a tensão (V) nos terminais b e d. Após a estabilização da tensão foi realizada a leitura dos valores que foram tratados estatisticamente por média e desvio padrão. Combinando-se os resultados de tensão (V) obtidos pela técnica de quatro pontas e da espessura dos filmes (w), foi calculada a resistividade deste pela Equação (2) (GIROTTTO, 2012):

$$\rho = \frac{V}{i} w F \quad (2)$$

Onde ρ é a resistividade de folha calculada para a amostra; F é o fator de correção para filmes depositados sobre superfícies dielétricas.

FIGURA 26 – FIGURA ILUSTRATIVA DA TÉCNICA DE SONDA QUATRO PONTAS SOBRE UMA SUPERFÍCIE COM DIMENSÕES SEMI-INFINITAS.



FONTE: Adaptado de GIROTTTO (2012).

Os resultados das análises de resistividade estão normalmente expressos na literatura em Ω/cm para um determinado volume (GIROTTTO, 2012). Nas análises realizadas neste trabalho os resultados de resistividade foram apresentados por Ω/\square , pois é levado em consideração a espessura do filme (w) (GIROTTTO, 2012).

5.8 ANÁLISES PELA TÉCNICA DE UV-VIS

Três resultados foram obtidos com a utilização da técnica. Inicialmente foi avaliada a transmitância dos filmes nas LM, antes e após tratamento térmico com a utilização do acessório para filmes finos do equipamento de UV-VIS.

Para a coloração e “band gap” foi utilizado o acessório Barrelinho com sistema de fibra óptica. Para todos os casos de análise foi utilizado o equipamento UV-VIS, marca Varian Cary 50.

Níveis de energia são implícitos aos materiais e os classificam de acordo com a sua característica elétrica nas bandas de valência e de condução (ZOLTAN et al., 2016; DHARMA et al., 2017). A análise de UV-VIS possibilitou caracterizar o isolador e os filmes como condutores, semicondutores ou isolantes. A banda de condução é composta por elétrons excitados e a banda de valência por elétrons com níveis mais baixos de energia. Essa diferença entre as bandas é definida como “band gap”. Para que um elétron adquira energia suficiente para entrar na banda de condução, é necessária a energia de um fóton com intensidade suficiente para sobrepor o gap. Neste sentido, a reflectância difusa é uma importante ferramenta para a obtenção do parâmetro de “band gap”. Os resultados obtidos foram tratados e equacionados em acordo com a Equação (3).

$$E = h^* C/\lambda \quad (3)$$

Sendo, E o “band gap”, h a constante de Planck ($6,623 \cdot 10^{-34}$ J s), C a velocidade da luz ($3 \cdot 10^8$ m/s) e λ o comprimento de onda de reflectância (m^{-1}) obtido no UV-VIS. Os resultados de reflectância difusa foram tratados em função de Kubelka-Munk, F(R), pela Equação (4).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

Sendo, R o valor da reflectância absoluta obtida pelo UV-VIS. Com os dados obtidos, o resultado foi reunido em um gráfico da energia em eV em função da reflectância difusa $F(R)^{1/2}$. Da região do gráfico que apresentou uma melhor linearidade foi extrapolado para o eixo das abcissas. Desta forma obteve-se o “band gap” óptico do material analisado (ZOLTAN et al., 2016; DHARMA et al., 2017).

Também, pelo método de UV-VIS foi possível obter as informações de coloração na superfície dos substratos de isolador elétrico. A CIE – “Commission Internationale de l'Éclairage”, organização responsável pela

comunicação e expressão das cores criou e definiu o espaço de cor L^*a^*b com o propósito de universalização, padronização e identificação das cores. Estes resultados são de interesse industrial, pois verificam a inconsistência ou alteração de coloração de um produto (CIE, 2017). Os resultados obtidos foram analisados na página online do “work with color (2017)”. No sistema de coordenação de cores são obtidos os valores de “Lab”, onde o “L” (positivo mais claro e negativo mais escuro) representa a diferença de claridade da superfície analisada. O “a” representa a mudança de coloração do vermelho (a+) para o verde (a-) e para o “b” do amarelo (b+) para o azul (b-). Os valores obtidos no UV-VIS estão inseridos neste sistema de coordenação tridimensional.

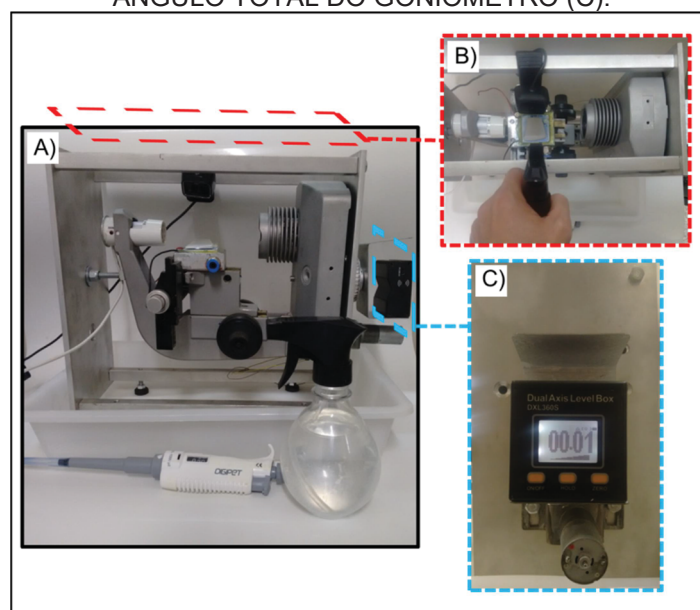
5.9 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE E DO ÂNGULO DE CONTATO

Duas técnicas foram utilizadas para caracterizar a molhabilidade superficial: o ângulo de contato estático/dinâmico e a técnica do borrifador (ABNT, 2010). Estas, foram aplicadas utilizando um dispositivo goniométrico desenvolvido em trabalhos anteriores e pode ser visualizado na FIGURA 27 (A) (MAZUR, 2014). Antes das análises, as amostras limpas e secas foram fixadas no porta-amostras com a utilização de uma fita dupla face, marca 3M e niveladas com um nível de bolha e um inclinômetro digital. Com uma pipeta graduada marca DIGIPET, uma gota de água deionizada de 30 μ l foi colocada na superfície. Com a utilização de um microscópio óptico, posicionado entre a interface sólido-líquido, imagens da gota de água foram obtidas. O procedimento foi realizado em três regiões distintas para cada amostra. As imagens foram analisadas e o ângulo de contato foi medido com o auxílio do software “CoolingTech”. A molhabilidade da superfície foi classificada de acordo com a norma ASTM D7334-08, onde, os ângulos até 45 ° são classificados como hidrofílicos, acima de 90 ° como hidrofóbicos e entre valores de 45 a 90 °.

A maneira de realização do ensaio do borrifador está representada na FIGURA 27 (B). A técnica consiste em borrifar manualmente água na superfície da amostra por um período de 20 s. A imagem das gotículas remanescentes na superfície da amostra foi obtida com uma câmera marca Microsoft modelo

HD5000. De acordo com a norma ABNT IEC 62073 – Método C (2010), a classificação em classes de molhabilidade (CM) é realizada por meio de comparações com figuras apresentadas na norma. Esta classificação varia entre CM1 e CM7 (APÊNDICE 2). A classe CM1 e CM2 indicam uma superfície hidrofóbica (menor molhabilidade); CM3 a CM5 superfície intermediária (semimolhável) e a classe CM6 e CM7 é a mais hidrofílica com molhabilidade e ângulos abaixo de 10 graus. Após a análise e a classificação das gotículas borrifadas com as amostras niveladas em 0°, de acordo com a Norma ABNT, foram aferidas as classificações CM para os ângulos de 15, 30, 45 e 60°, utilizando um nível digital, modelo DXL360 (FIGURA 27 (C)). Para tanto, posicionou-se a amostra em cada ângulo citado, borrifou-se água por 20 s e obteve-se a imagem da superfície para posterior análise da classificação CM.

FIGURA 27 – FOTOGRAFIAS DO EQUIPAMENTO DE GONIOMETRIA UTILIZADO (A), MÉTODO DO BORRIFADOR (B) E UTILIZAÇÃO DE UM INCLINÔMETRO PARA ALTERAR O ÂNGULO TOTAL DO GONIÔMETRO (C).



FONTE: o autor (2017).

5.10 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA FEG-SEM/EDS

As análises morfológicas e químicas foram feitas com equipamento FEG – microscópio eletrônico de efeito de campo – marca Tescan, modelo Mira 3, com sistema EDS – espectroscopia por dispersão de energia de raios X, para a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes. Para filmes

selecionados para a aplicação em protótipos foram utilizadas varreduras em linha e pontual, sendo na primeira, definida uma linha de 26 μm com 500 pontos de análise. Estes pontos geraram um gráfico semiquantitativo da distribuição do titânio na região superficial. As análises de EDS também foram realizadas na região de riscamento na nano indentação para verificar a aderência dos filmes.

5.11 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX E RASANTE

As técnicas Bragg-Brentano ($\theta_{\text{drx}} - 2 \theta_{\text{drx}}$), e ângulo rasante de difração de raios X possibilitam a obtenção das fases minerais presentes, gerando informações específicas para cada material, sendo a última utilizada para a caracterização dos filmes finos.

As análises de Bragg-Brentano o emissor e o detector de raios X movimentam-se em ângulos opostos de forma contínua, adquirindo informações de alguns micrômetros da amostra. Este tipo de modo de análise é mais utilizado para amostras em volume. Este modo foi utilizado para obtenção das características após deposição dos filmes. Neste trabalho a fonte raios X operou com 40 kV e 20mA e radiação CuK_{α} $\lambda = 1,54056$. As condições utilizadas foram em modo de varredura contínua com $0,5^{\circ}/\text{min}$ de 20 a 70° .

Para aquisição de informação de filmes finos, favorecendo as análises das primeiras camadas superficiais foi utilizado o modo rasante. Neste caso, a fonte fica fixa em relação à superfície da amostra e o detector ($2 \theta_{\text{drx}}$) faz a movimentação angular. No modo rasante, foi utilizado o feixe paralelo com espelho de Goebel. O ângulo θ_{drx} foi mantido em $0,5^{\circ}/\text{min}$.

O equipamento utilizado foi o D8advanced eco, marca Bruker. Os resultados obtidos foram tratados no “Crystallographica Search-Match”, para a obtenção das fichas e as características cristalográficas das amostras.

5.12 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman é uma forma não destrutiva de análise das características químicas dos mais diversificados

tipos de materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. O efeito Raman ocorre devido à incidência de uma luz polarizada sobre a superfície do material a ser avaliado. Devido às características dos filmes, diversos parâmetros foram alterados, inclusive o tipo de fonte de laser utilizado para a obtenção de informações superficiais. Foi utilizado equipamento da marca Bruker Senterra Raman, com laser de comprimento de onda de 532 nm e 20 mW de potência. Os resultados foram comparados com a base de dados disponível no “RUFF - Project website containing an integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals”.

5.13 ESPECTROSCOPIA POR FÓTON ELÉTRON EMITIDOS – XPS

Com a utilização da técnica de espectroscopia de fotoelétrons emitidos (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy) foi possível obter informações das ligações químicas dos átomos situados nas primeiras camadas atômicas da superfície. Com o equipamento se obtém informações da superfície pela interação fotoelétrica da radiação $AlK\alpha$ com uma energia de banda na ordem $>1486,6$ eV. Os fótons do feixe interagem com os átomos da superfície proporcionando a ejeção de elétrons das camadas mais internas e também das externas, respectivamente forte e fracamente ligadas. Estes fotoelétrons gerados são capturados pelo detector que afere a energia cinética e a partir deste dado se obtém a energia de ligação atômica. Pela comparação dos resultados obtidos com a literatura, pode-se relacionar a presença de grupos OH^- absorvidos e avaliar o efeito na molhabilidade dos parâmetros de deposição utilizados neste trabalho (ROBERTS & MOFFITT, 2018; MICHEL MAZUR, 2017). Os espectros foram corrigidos, ajustando-se a energia de ligação $C1s$ em 284,6 eV. O equipamento utilizado foi o XPS/Auger ESCA3000 da VG Microtech.

5.14 ADESÃO DE FILME POR TESTE DE FITA – MÉTODO B

Testes de adesão do filme foram realizados com o método de adesão com fita adesiva marca 3M. O método é referenciado na norma ASTM- D3359-09. As adesões dos filmes de titânio foram avaliadas de forma qualitativa

depois da deposição dos filmes e após o processo de tratamento térmico. A técnica consistiu em traçar 6 linhas sobre a superfície no eixo x e y equidistantes. Posteriormente, foi colada a fita na superfície e retirada perpendicular com um ângulo próximo a 180°. Os resultados foram comparados com as imagens de referência apresentadas no Apêndice 3. Os filmes foram classificados de acordo com o percentual de filme arrancado nas escalas: 5 B, 0 %; 4 B, menor que 5%; 3 B, 5 – 15%; 2 B, 15 – 35%; 1 B, 35 – 65%; 0 B, maior que 65%. Solução indicadora de alaranjado de metila 1:500 foi preparado para os testes em filmes pós-deposição para observação da molhabilidade da gotícula de água na superfície. Esta adaptação da técnica permitiu verificar a deformação da gota com um maior contraste de regiões de possível arrancamento do filme. Também, posteriormente, foi verificada a fita utilizada para um eventual arrancamento de filme. As análises foram executadas nas mesmas amostras trapezoidais, onde, a base menor foi a região após a deposição e a base maior após o tratamento térmico

5.15 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA – NANO RISCAMENTO

Os filmes aplicados no protótipo foram avaliados com a técnica de nano risco com a utilização de um nano indentador. Os ensaios foram feitos no equipamento nano indentador da Asmec. Utilizou uma ponta do tipo Berkovich, com carregamento em rampa e deslocamento na direção de uma de suas arestas. A carga utilizada para no filme aplicado no protótipo foi de 120 mN, na velocidade de deslizamento de 5 μ /s, um comprimento de trilha de 200 μ m, com relação de espaçamento entre riscos de 100 μ m. Foram inicialmente proferidos testes nos filmes com tempo de deposição de 240 s. Para estes filmes as condições de riscamento foram 300 mN, com uma velocidade de deslizamento de 5 μ /s, comprimento de trilha de 500 μ m e relação de espaçamento entre riscos de 100 μ m. Estes últimos, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura utilizando o equipamento FEG-SEM descrito neste trabalho. Devido às características morfológicas dos filmes as análises por esta técnica foram qualitativas, buscando observar a região do risco onde houve o arrancamento ou o amassamento dos filmes.

5.16 AQUISIÇÃO DA CORRENTE DE FUGA EM LABORATÓRIO E *IN SITU*

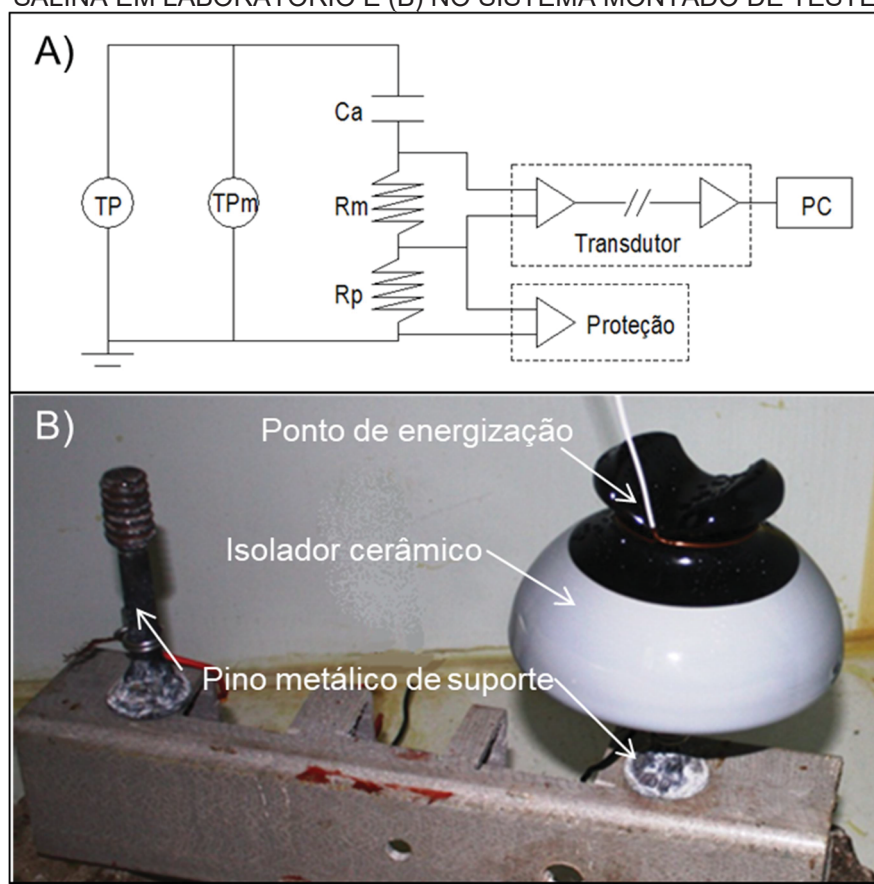
Foi realizado o ensaio comparativo em isolador elétrico cerâmico original e com filmes, a fim de verificar a eficiência do melhor resultado de deposição global apresentado. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 15122/2013 - Isoladores para linhas aéreas — Isoladores compostos tipo suspensão e tipo ancoragem, para sistemas em corrente alternada com tensões nominais acima de 1 000 V, onde foram definidos os parâmetros:

- - condutividade da névoa de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- - taxa do fluxo de água = $(0,4 \pm 0,1) \text{ L}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$;
- - tamanho das gotas = 5 μm a 10 μm ;
- - temperatura ambiente = $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$;
- - proteção de corrente de fuga de 1 A;
- - tensão de aplicação definida pela menor distância de escoamento entre os isoladores definida pela norma de 14 kV.

O esquema do ensaio de névoa está ilustrado na FIGURA 28 (A), onde está mostrada a montagem do circuito elétrico de aplicação de tensão por um transformador (TP) para cada amostra (Ca), e medição de referência realizada por um transformador de medição (TPm), bem como os circuitos de proteção realizado pelo “shunt” de proteção (Rp) e a medição de corrente de fuga realizada pelo “shunt” de medição (Rm). Na FIGURA 28 (B) é possível visualizar o arranjo do teste em laboratório, o qual simula a passagem de energia elétrica no isolador elétrico (ilustrativo).

O isolador elétrico comercial revestido com filme com as melhores características testadas em laboratório foi instalado em rede elétrica para a realização de experimentos “in situ”. Os valores médios de corrente de fuga foram obtidos em cerca de 2 anos de análise mensal.

FIGURA 28 – (A) FIGURA ILUSTRATIVA DO CIRCUITO ELÉTRICO DO ENSAIO DE NÉVOA SALINA EM LABORATÓRIO E (B) NO SISTEMA MONTADO DE TESTE.



FONTE: Adaptado de Portella, 2015.

O arranjo de aquisição e da coleta dos dados de corrente de fuga e da avaliação de contaminantes está mostrada na FIGURA 29 (A) com localização em Pituba, com coordenadas geográficas 12°26'37.1" S 37°55'30.2" W, em região com elevada circulação de veículos e próxima a 500 m da arrebentação de ondas, com classificação C3 (Tabela 1).

Na FIGURA 29 (B), estão apresentados os isoladores elétricos instalados na região litorânea da Costa do Sauípe, com coordenadas geográficas 12°59'44.7" S 38°27'00.7" W. O conjunto está a uma distância média de 300 m da arrebentação das ondas, apresentando predominância de árvores de estatura média, arbustos e areia em seu entorno, denominada de mata de São João, com classificação C4 (Tabela 1).

FIGURA 29 – ISOLADORES ELÉTRICOS APLICADOS NA REDE DE DISTRIBUIÇÃO EM DUAS REGIÕES, (A) PITUBA E (B) COSTA DO SAUIPE, BAHIA.

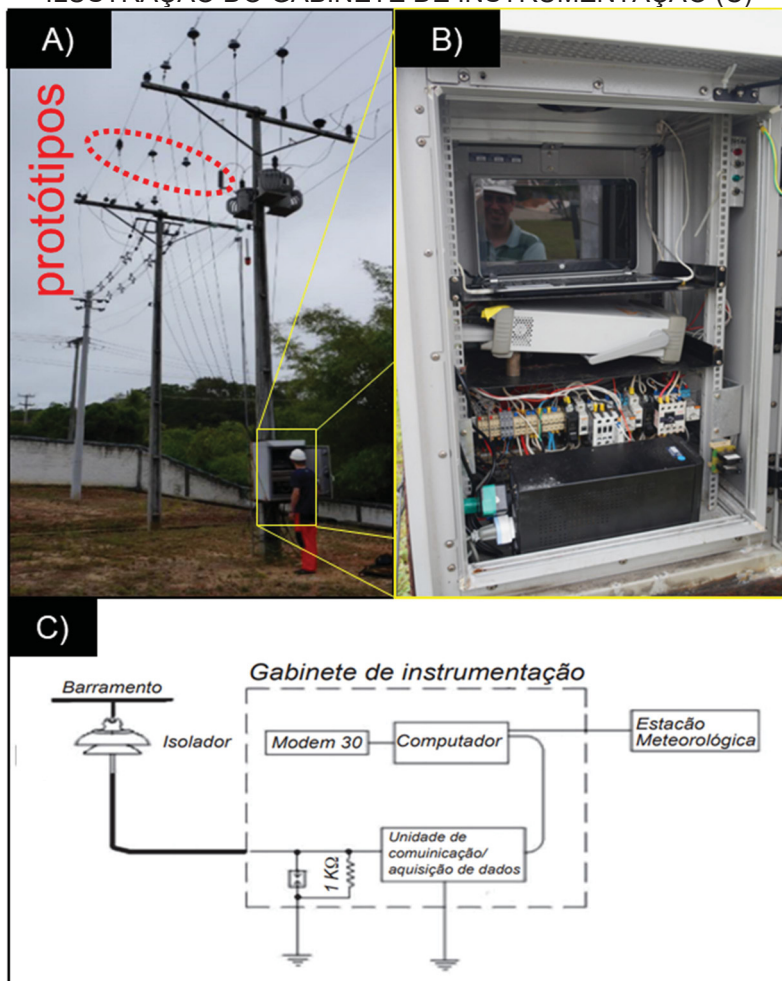


Fonte: GOOGLE MAPS, 2017.

Os isoladores foram fixados na linha paralela de transmissão com a conexão dos cabos no pino de sustentação na parte inferior do isolador cerâmico com posterior junção do cabo de aquisição de corrente de fuga ao gabinete de instrumentação, conforme FIGURA 30 (A). As informações de corrente de fuga dos protótipos foram obtidas por um sistema eletrônico composto por multímetros (marca Minipa, 1110), “nobreks”, computador para conexão online, resistores de potência, cabos e outros dispositivos elétricos que fizeram parte do sistema (FIGURA 30 (B)). O esquema elétrico da montagem dos dispositivos pode ser visualizado na FIGURA 30 (C).

Foram obtidos os valores de corrente de fuga RMS (“root meter square”) dos isoladores cerâmicos com e sem filme fino, por meio de um resistor de potência, por cerca de 2 anos de exposição em ambiente natural. Os registros de corrente de fuga RMS dos isoladores, ocorrência de desligamentos e dados meteorológicos foram armazenados na memória física de um computador instalado junto ao painel e enviados para estações remotas, via internet 3G.

FIGURA 30 – ESQUEMA DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS EM CAMPO INSTALADO NA REGIÃO DE PITUBA NA BAHIA. EM (A) POSIÇÃO DOS ISOLADORES ORIGINAIS E PROTÓTIPOS COM REVESTIMENTO, (B) SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS E ILUSTRAÇÃO DO GABINETE DE INSTRUMENTAÇÃO (C)



FONTE: o autor (2015).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em três partes. Na primeira, está apresentado o desenvolvimento do sistema do tipo “shutter” e rotacional para a deposição em isoladores com geometria cilíndrica. Na segunda, estão os resultados para a deposição dos filmes de titânio em corpos de prova menores retirados de isoladores elétricos cerâmicos do tipo pino com e sem tratamento térmico. E, por fim, os testes em protótipos de isoladores elétricos cerâmicos comerciais de corrente de fuga em laboratório e *in situ* com o melhor resultado.

6.1 DISPOSITIVO MULTIFUNCIONAL, ROTACIONAL E “SHUTTER” PARA AMOSTRAS EM AMBIENTE DE VÁCUO – DMAV

O DMAV desenvolvido apresentou melhorias no sistema PMS pela possibilidade de se aplicar amostras com geometrias com maior complexidade, devido à forma direcional da deposição (METEL et al., 2017). Também, com a função de “shutter”, foi possibilitada a limpeza do alvo antes da deposição com possível alteração das condições de deposição (tempo, gás, pressão e tensão).

Para os corpos de prova, como o caso da utilização das amostras retiradas do isolador elétrico cerâmico comercial tipo pilar e das lamínulas para a análise microscópica o “shutter” possibilitou depositar o filme em duas condições de tempo de exposição no plasma (conforme TABELA 5), como também promoveu a limpeza do alvo antes da deposição. A limpeza do alvo foi necessária quando o vácuo foi quebrado com ar atmosférico. Com este procedimento de abertura economizou-se gás de trabalho (Ar). Também, quando a porta do reator foi fechada o DMAV ficou posicionado em toda a extensão do “magnetron”, o qual, possibilitou a deposição em toda a área do porta-amostras. O arranjo do sistema foi utilizado para a deposição em isoladores elétricos comerciais. A retirada do porta-amostras e do “shutter” proporcionou a utilização apenas dos roletes para esta finalidade.

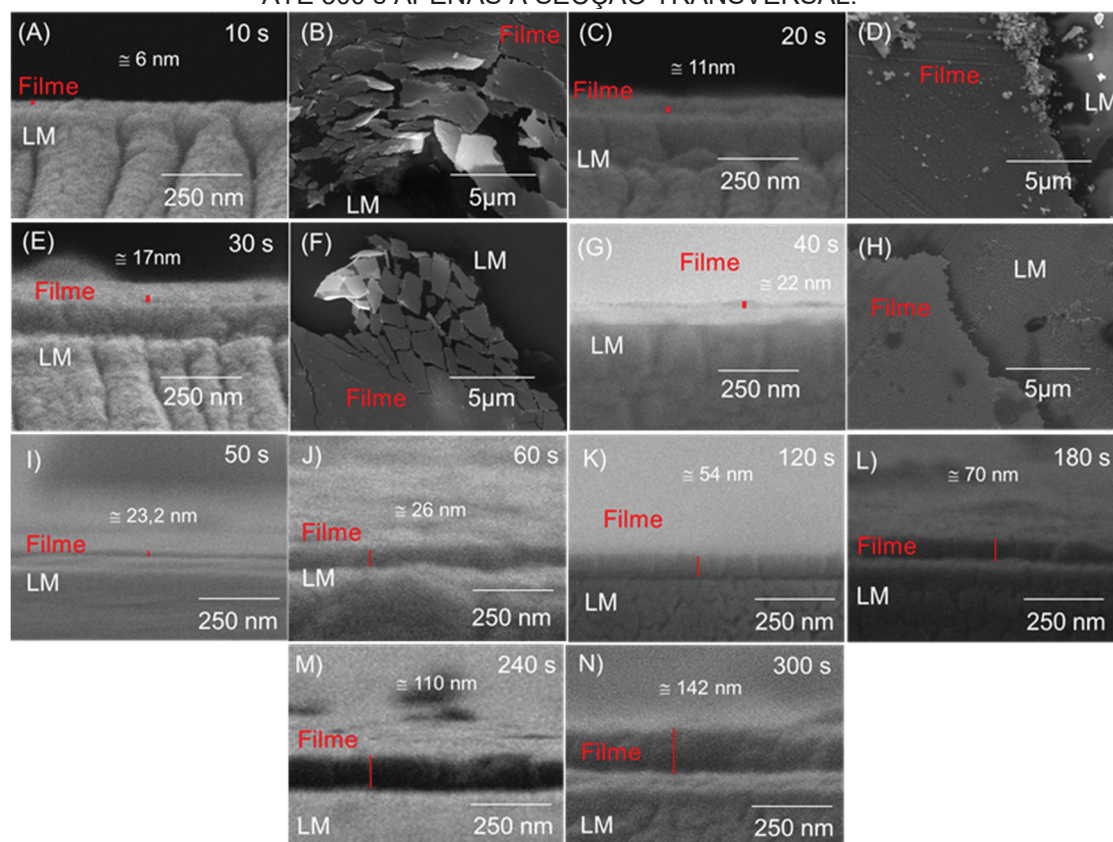
6.2 TAXA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TITÂNIO DEPOSITADOS EM LAMÍNULAS PARA MICROSCOPIA

A taxa de deposição (TD) de filmes finos pode variar devido às características construtivas do equipamento utilizado, geometria, tamanho do “magnetron”, tipo de fonte (CC, CA, RF e etc.), gás e pressão de trabalho, entre outros (ANDERS, 2014; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994).

Na FIGURA 31, estão apresentados os resultados de deposição em lamínulas de microscopia após a deposição de titânio dos filmes com tempos de 10 a 300 s. As lamínulas foram fraturadas e analisadas na secção transversal para determinação da TD. Além disso, sua superfície foi também analisada em regiões onde deliberadamente foi realizado um defeito por arrancamento parcial do filme, na tentativa de se avaliar sua espessura em tempos entre 10 e 40 s.

Entretanto, não foi possível aferir a espessura dos filmes obtidos entre 10 e 40 s (FIGURA 31 (A, C, E, G)), devido à limitação da técnica utilizadas e das dificuldades na preparação e obtenção de imagens com melhor resolução. As micrografias da FIGURA 31 (B, D, F, H) até o tempo de 40 s foram imagens obtidas da superfície dos filmes nas regiões dos defeitos. Em condições de magnificação superior a 10 mil vezes, mesmo com alteração de corrente ou da tensão de análise, ocorreram deformações nos filmes, limitando magnificações superiores a 3000 vezes. No entanto, ficou evidenciado que durante o processo de deposição, mesmo em tempos reduzidos de permanência no plasma, os filmes recobriram toda a superfície exposta ao alvo, não apresentando estágios iniciais de formação de ilhas ou coalescências dos filmes (BOGAERTS et al., 2002; CHAPMAN, 1980; MAZUR, 2014). Devido a isso, a taxa de deposição dos filmes entre 10 e 40 s foi estimada em 0,47 nm/s, a partir dos resultados calculados para os filmes entre 50 e 300 s FIGURA 31 (I-N)). As TDs calculadas para os filmes de 50, 60, 120, 180, 240 e 300 s foram, respectivamente 0,46; 0,43; 0,55; 0,40; 0,45; 0,47 nm/s, nas condições de deposição indicadas na TABELA 5 e partir das espessuras medidas. A taxa de deposição foi estimada pelo valor da espessura do filme obtida na secção transversal da lamínula e dividida pelo tempo de exposição no plasma durante o processo de deposição.

FIGURA 31 – DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES E DA TAXA DE DEPOSIÇÃO USANDO IMAGENS DE MICROSCOPIA DE EFEITO DE CAMPO EM LM. PARA OS FILMES DE 10 A 40 s FOI TAMBÉM ANALISADO A SUPERFÍCIE DOS FILMES. PARA OS TEMPOS ATÉ 300 s APENAS A SECÇÃO TRANSVERSAL.



FONTE: o autor (2017).

6.3 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO TÉRMICO DOS ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS COMERCIAIS EM TAMANHO REAL

Com a utilização dos parâmetros de deposição indicados anteriormente, segundo THORNTON e HOFFMAN (1989), pode-se inferir pela formação de filmes de titânio metálico na superfície depositada. Além disso, segundo o autor, pode haver o crescimento de estruturas fibrosas e densas, lisas, altamente refletivas e de grandes tensões intrínsecas, pois os filmes crescem preferencialmente na zona T ou zona de transição.

Desta forma, após a deposição dos filmes nas condições utilizadas neste trabalho ficou imperativo, para aplicações em isoladores elétricos, a alteração das características morfológicas, químicas e mecânicas dos revestimentos com um posterior tratamento térmico (MILLER; WANG, 2015; DIEBOLD, 2003). Para verificar as possíveis limitações de temperatura para o

tratamento térmico em isoladores comerciais, foi utilizado o isolador cerâmico já descrito na metodologia, como sacrifício e com os procedimentos citados. O resultado pode ser visualizado na FIGURA 32 (A), onde se constatou o colapso e a fratura da matriz cerâmica em temperaturas próximas a 550 °C. As diferentes tonalidades de cor apresentadas foram associadas às deposições irregulares (espessuras diferenciadas) ou o aquecimento irregular no volume da cerâmica durante o processo, uma vez que houve ajustes necessários para o controle rotacional nos testes iniciais (SKOWRONSKI et al., 2017). O aquecimento demasiado e fora de equilíbrio pode ter sido a causa de choque térmico na cerâmica e/ ou a propagação de trincas em possíveis defeitos preexistentes gerados no processamento da cerâmica triaxial, como: as trincas em regiões próximas ao quartzo (BRAGANÇA et al., 2006; IQBAL; LEE, 2000).

Em função do resultado, trabalhou-se o isolador com um tratamento térmico na temperatura de 400 °C a uma taxa de 10 °C, por minuto, com patamar de 30 minutos. Os testes foram realizados em um segundo isolador de sacrifício nas condições de deposição de 60 s.

FIGURA 32 – (A) ISOLADOR ELÉTRICO COMERCIAL TRATADO TERMICAMENTE EM TEMPERATURA DE 550 °C E (B) ISOLADOR ELÉTRICO TRATADO TERMICAMENTE EM TEMPERATURA DE 400 °C.



FONTE: o autor (2016).

Os filmes foram depositados dividindo o isolador em quatro seções. Na FIGURA 32 (B) pode ser visualizado o isolador pós-tratamento térmico. O resultado da redução da temperatura no tratamento térmico viabilizou a continuidade dos ensaios experimentais e a deposição dos filmes em isoladores elétricos cerâmicos cortados em corpos de prova menores e lamínulas para microscopia, para as caracterizações dos filmes em função da

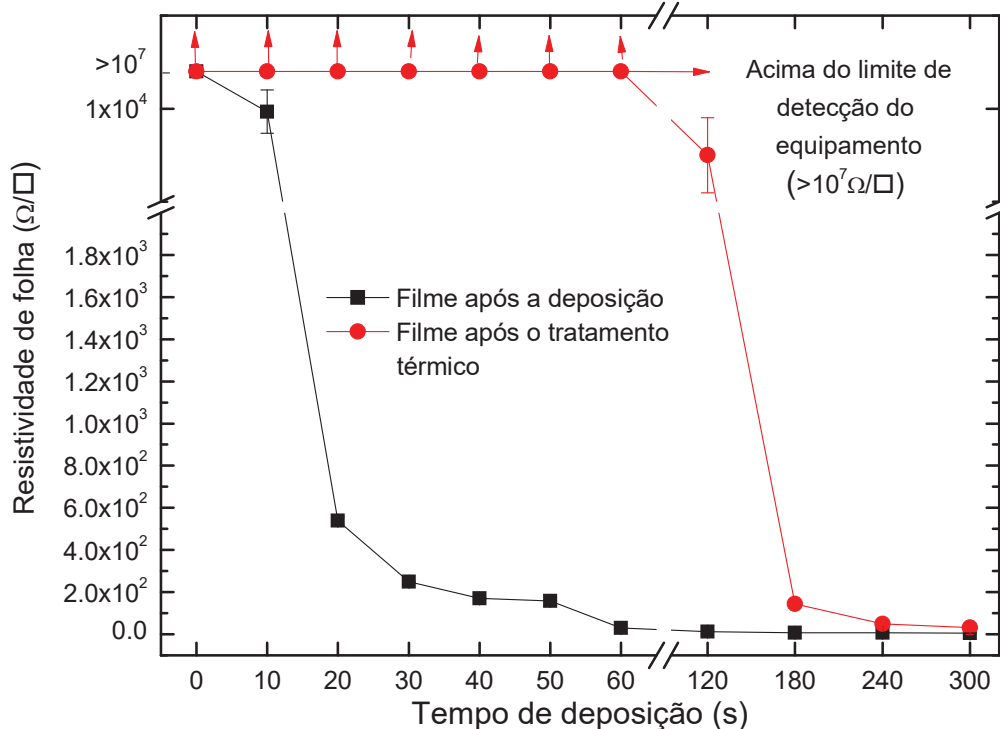
espessura. Alguns dos procedimentos serão realizados em isoladores elétricos e também em lamínulas.

6.4 CARACTERÍSTICAS DE RESISTIVIDADE DE FOLHA PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS PARA OS FILMES DE TITÂNIO DEPOSITADOS E POSTERIORMENTE TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS

As medidas de resistividade de folha foram realizadas pelo método de quatro pontas para os filmes antes e após o tratamento térmico nos mesmos corpos de prova de isoladores elétricos cerâmicos. O isolador elétrico cerâmico comercial apresentou, na sua maioria, resistividades superiores a $10^9 \Omega/\square$ (CORRÊA et al., 2007). Sua medida precisa não foi obtida no equipamento utilizado, haja vista que a técnica apresenta uma limitação na ordem de $10^7 \Omega/\square$. Na FIGURA 33, está mostrada a resistividade de folha em função do tempo de deposição para os filmes com e sem tratamento térmico para os tempos de 10 a 300 s. Foi observado que o acréscimo de tempo na deposição reduziu a resistividade resultante, passando de $10^4 \Omega/\square$ no filme de 10 s para $10^2 \Omega/\square$ no filme de 50 s, com uma característica condutora e baixa resistividade resultante para os filmes com tempos até 300 s.

Após o processo de tratamento térmico os filmes foram reavaliados. A resistividade de folha, com tempos de deposição inferiores a 60 s, extrapolou o limite de detecção do equipamento utilizado, apresentando resistividade acima de $10^7 \Omega/\square$. Já os filmes com tratamento térmico com tempos de deposição superiores a 60 s, apresentaram resistividade reduzida, $800 \Omega/\square$ para 120 s, $145 \Omega/\square$ para o 180 s; $50 \Omega/\square$ para 240 s e $25 \Omega/\square$ para o filme de 300 s. Essas características de resistividade apresentadas pelos filmes com espessura superior a 60 s limitou a aplicação como revestimento para isoladores elétricos cerâmicos, levando em consideração os parâmetros de processo. O processamento dos filmes é um fator fundamental para a obtenção das características ópticas, elétricas e morfológicas específicas (MILLER; WANG, 2015; SKOWRONSKI et al., 2017 (a); RANI et al., 2017).

FIGURA 33 – GRÁFICO DA ANÁLISE DE RESISTIVIDADE DE FOLHA PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS (Ω/\square) EM ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NO PLASMA PARA FILMES METÁLICOS PÓS-DEPOSIÇÃO (A) E FILMES APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM TEMPERATURA DE 400 °C (B).

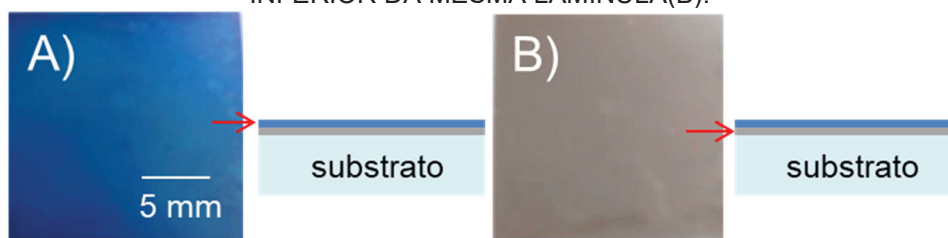


FONTE: o autor (2017).

As análises da resistividade pelo método de quatro pontas para os filmes de 120 a 300 s apresentaram resultados de 10 a 100 Ω/\square , mesmo após o tratamento térmico, como foi mostrado na FIGURA 33. Comparativamente, foram verificadas as características das LM após o tratamento térmico, as quais foram tratadas juntamente com as amostras de isoladores elétricos. Ao observar a parte inferior das LM, com característica condutora, notou-se uma tonalidade metálica do filme, a mesma que foi verificada após o processo de deposição. Entretanto, ao se observar a superfície, o filme apresentou uma tonalidade cinza – escuro de ardósia (WORK WITH COLOR, 2017). Na FIGURA 34, está apresentado um desenho esquemático e as fotografias das amostras, onde na FIGURA 34 (A) é possível visualizar a superfície do filme de 300 s com o esquema que indica a formação das interfaces. Na FIGURA 34 (B), está apresentada uma fotografia da vista inferior do filme fino depositado na lamínula transparente, o qual indicou características do substrato pós-deposição, ou seja, metálico. Os valores de resistividade de folha estão diretamente relacionados à espessura do filme, tempo e temperatura do

tratamento térmico, não havendo, para estes casos, a total transformação do filme metálico em óxido de titânio. Essas afirmações foram confirmadas com a obtenção de difração de raios X em modo Bragg-Brentano e rasante, conforme apresentado no item 6.14.

FIGURA 34 – FOTOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA LAMÍNULA COM FILME DE 300 s E TRATADO TERMICAMENTE. VISUALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE (A) DO FILME E DA VISTA INFERIOR DA MESMA LAMÍNULA(B).



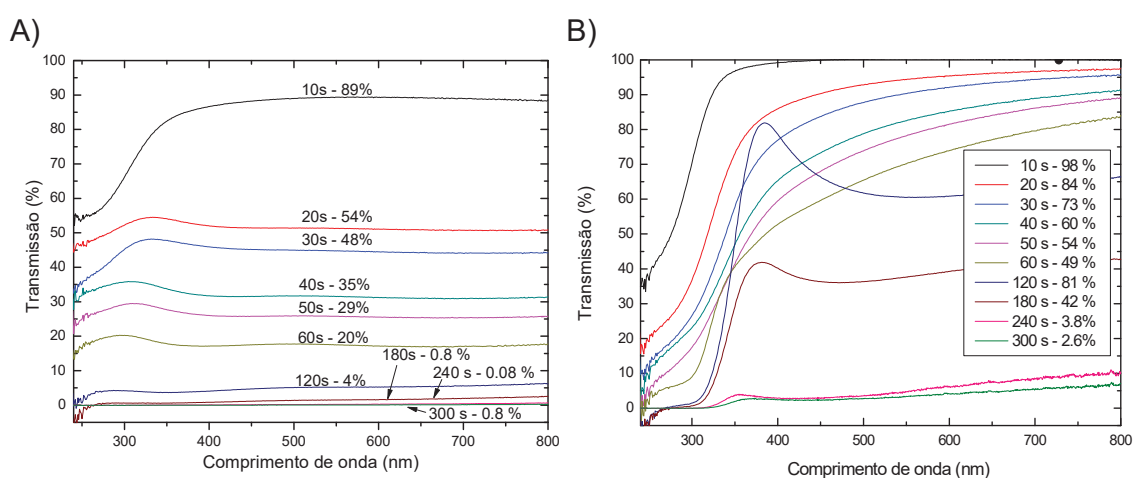
FONTE: o autor (2017).

6.5 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS DOS FILMES DE TITÂNIO DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM LAMÍNULAS PARA MICROSCOPIA

Os filmes depositados e tratados termicamente nas lamínulas foram caracterizados quanto a sua transmitância por UV-VIS. Os resultados obtidos nesta técnica objetivaram compreender os efeitos do processo térmico nas características ópticas dos filmes. Estão apresentados na FIGURA 35 os resultados obtidos para os filmes de titânio (depositados e após o tratamento térmico) com desconto da transmitância do efeito da lamínula para microscopia. Para os filmes pós-deposição (FIGURA 35 (A)), foi observado uma linearidade na redução de transmissão pelo acréscimo na espessura dos filmes. Para os filmes com tempos superiores a 120 s foi possível observar o efeito da interface metálica, o qual corroborou com a redução da transmissão com possíveis contribuições da absorção e reflectância. Após o tratamento térmico (FIGURA 35 (B)) observou-se que os filmes apresentaram maior transmissão na mesma região de análise. Essa característica está relacionada diretamente ao tratamento térmico, que possibilitou a alteração da tonalidade, continuidade, propriedades morfológicas e ópticas específicas dos filmes (DIEBOLD, 2003; MILLER; WANG, 2015; ASTINCHAP et al., 2017; LIN et al., 2006; FAGUNDES et al., 2015).

Os filmes de 120 e 180 s apresentaram aumento da transmissão. A região que compreendeu este fenômeno esteve entre 350 e 400 nm, podendo esta região apresentar baixa absorção com fatores que podem estar associados às características morfológicas (MILLER; WANG, 2015; ASTINCHAP et al., 2017). Os filmes com 240 e 300 s apresentaram uma transmissão na ordem de 3 a 4%, mesmo após o tratamento térmico, indicando aumento na absorção ou na reflexão pela presença da interface metálica.

FIGURA 35 – RESULTADOS DE TRANSMISSÃO DOS FILMES EM LAMÍNULAS PARA MICROSCOPIA. (A) FILMES APÓS A DEPOSIÇÃO NO SISTEMA DE PLASMA E (B) FILMES APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 400 °C.



FONTE: o autor (2017).

6.6 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS: ANÁLISE DA ALTERAÇÃO DE COLORAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS.

Para os filmes depositados após o tratamento térmico em corpos de prova de isoladores elétricos foi verificada a alteração da coloração. As características das cores em esmaltes e fritas cerâmicas, do ponto de vista industrial e comercial, exercem um papel fundamental na apresentação e venda do produto, assim como a uniformidade das cores na sua qualidade estética (EARL; CLARK, 2001). Os filmes depositados não devem apresentar alteração na coloração original do isolador, atendendo as características comerciais do produto final.

Para comparar o tempo de deposição com as características de cores da superfície dos filmes obtidos, análises foram realizadas para obtenção dos índices $CieL^*a^*b^*$. Na TABELA 6, estão apresentados os índices $L^*a^*b^*$ (obtidos via fibra óptica) e as suas respectivas cores (WORK WITH COLOR, 2017). O “ ΔL ” indica as diferenças de mais claro e mais escuro, onde L^+ significa mais claridade e L^- menor claridade. O “a” significa a linha entre as cores vermelho e verde, onde a^+ , mais vermelho e a^- mais verde e “b” a diferença entre o amarelo e o azul, onde b^+ indica mais amarelo e b^- mais azul. A diferença entre os resultados das cores do mesmo lote pode definir a tolerância na alteração de cor e do produto final (WORK WITH COLOR, 2017; DANTAS et al., 2017).

TABELA 6 – ÍNDICE $CIE L^*A^*B^*$ DE ALTERAÇÃO DE CORES REFERENCIADO NO “WORK WITH COLOR” (2017) PARA O ISOLADOR ELÉTRICO E OS FILMES APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.

Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor referenciada
Original	86	-1,6	0,7	Cinza claro
10 s	85	-1,3	1,8	Cinza claro
20 s	83	-0,7	3,7	Cinza claro
30 s	82	-0,7	4,8	Cinza claro
40 s	80	0	5,6	Prata
50 s	78	0,9	7,7	Prata
60 s	71	1,7	6,6	Cinza escuro
120 s	66	-2,8	-4,7	Cinza escuro
180 s	38	-3,5	-11,1	Cinza escuro
240 s	39	-10	-16,4	Cinza escuro de ardósia
300 s	33	-6,6	-11,8	Cinza escuro de ardósia

FONTE: O autor (2017); WORK WITH COLOR (2017).

As análises mostraram que o isolador original possuía uma coloração cinza claro com “ L ” +86. Esta mesma coloração manteve-se para os filmes depositados até 30 s, indicando a transparência para estes filmes. Com a interferência do filme foi observada a tendência de redução “ L ” para tons mais escuros. Para o “a” inicialmente houve uma tendência para o vermelho e depois para o verde. O “b” iniciou próximo ao amarelo com tendência ao azul (MILLER; WANG, 2015; MAZUR, 2017).

A partir de 40 s de deposição, os filmes apresentaram alterações na coloração original para tons de prata até a cor cinza escuro de ardósia. O limiar das cores ficou muito próximo do azul. Essa característica foi atribuída à espessura do filme depositado, uma vez que as outras condições foram mantidas. Resultados semelhantes para filmes de titânio estão apresentados por Skowronski e colaboradores (2017(b)).

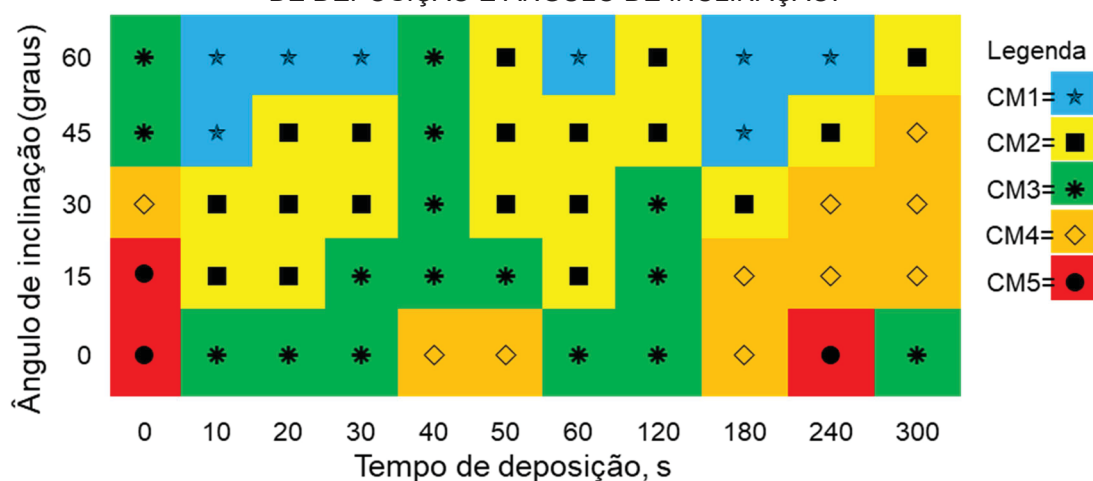
6.7 CLASSE DE MOLHABILIDADE (ABNT IEC 62073 (2010)) DE FILMES FINOS DEPOSITADOS EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS DEPOSITADOS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO

Na FIGURA 36, foi apresentado um resumo dos resultados da classificação da molhabilidade (CM) (ABNT, 2010), onde foi utilizada a técnica do borrifador de água, método C. A técnica do borrifador é realizada em isoladores cerâmicos em linhas de transmissão, ou seja, testes em campo. Isoladores elétricos apresentam diversos ângulos de inclinação nas saias (Apêndice 1). Com o objetivo de simular todas as variações possíveis de ângulos em campo, estes foram variados entre 0 e 60° com incrementos de 15°, onde, para cada análise, foi aspergida água por 20 s e obtidas as imagens resultantes.

Os resultados apresentados foram comparados com as CM do isolador original (indicado como 0) e dos filmes após o tratamento térmico. Para o ângulo 0°, os filmes apresentaram, em média, a classificação CM3 e CM5, mudando de acordo com o ângulo de inclinação da superfície analisada, que ocorreu devido à histerese superficial e a presença do filme.

A mudança angular reduziu a CM para todas as amostras, com melhor resultado para os ângulos de inclinação de 60°. As amostras com classe CM3 e CM5 foram caracterizadas como uma superfície intermediária, a qual apresenta uma característica semimolhável. Esse resultado é indicado para todas as amostras. Com ângulos de 15 e 30° os filmes de 10, 20, 30 s alternam o ângulo para CM2, sendo classificados como hidrofóbicos, em acordo com a norma IEC 62073 (2010).

FIGURA 36 – DISTRIBUIÇÃO DA CLASSE DA MOLHABILIDADE EM RELAÇÃO AO TEMPO DE DEPOSIÇÃO E ÂNGULO DE INCLINAÇÃO.



























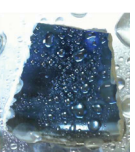
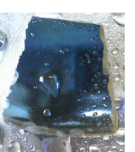
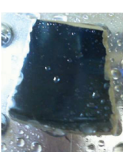


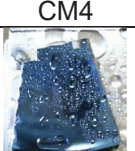
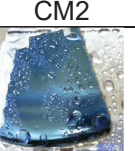
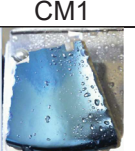
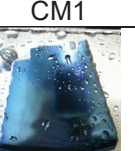
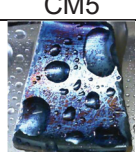
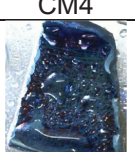
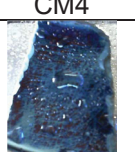
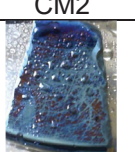
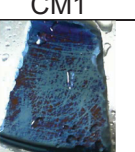


FONTE: o autor (2016).

Na FIGURA 37, estão mostradas as imagens originalmente obtidas para realizar a classificação CM. Para o isolador original, observou-se que houve espalhamento das gotículas. Essa é uma característica de superfícies hidrofílicas (ABNT, 2010). Os filmes com tempos de 10 a 40 s apresentaram resultados satisfatórios para a classificação da molhabilidade pelo método do borrifador, apresentando gotículas redondas e dispersas sobre a superfície analisada.

FIGURA 37 – FOTOGRAFIAS DO ISOLADOR ELÉTRICO ORIGINAL E DOS FILMES DE 10 A 300 s PELA TÉCNICA DO BORRIFADOR, COM ALTERAÇÃO DO ÂNGULO DE 0 A 60 °.

Amostra	Ângulo de contato				
	0	15	30	45	60
Original					
	CM5	CM5	CM4	CM3	CM3
10 s					
	CM3	CM2	CM2	CM1	CM1
20 s					
	CM3	CM2	CM2	CM2	CM1




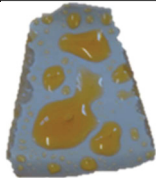







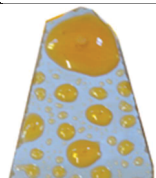




30 s					
	CM3	CM3	CM2	CM2	CM1
40 s					
	CM4	CM3	CM3	CM3	CM3
50 s					
	CM4	CM3	CM2	CM2	CM2
60 s					
	CM3	CM2	CM2	CM2	CM1
120 s					
	CM3	CM3	CM3	CM2	CM2
180 s					
	CM4	CM4	CM2	CM1	CM1
240 s					
	CM5	CM4	CM4	CM2	CM1
300 s					
	CM3	CM4	CM4	CM4	CM2

FONTE: o autor (2017).

6.8 TESTE DE ADERÊNCIA DOS FILMES DEPOSITADOS E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO – NORMA ASTM D3359-09

Qualitativamente, na FIGURA 38, estão apresentados os resultados de aderência dos filmes analisados e comparados com a norma ASTM, 2010 – “Standard test methods for measuring adhesion by tape test”. Inicialmente, foi realizado o riscamento da superfície em seis linhas verticais e seis horizontais e na sequência foi realizada a análise da aderência pelo arrancamento com a fita adesiva.

FIGURA 38 – RESULTADOS E CLASSIFICAÇÃO PELA TÉCNICA DE “TAPE TEST” PARA OS ISOLADORES ELÉTRICOS APÓS A DEPOSIÇÃO E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO PARA OS FILMES DE 10 A 300 s.

Amostras	Após a deposição (a)			Após o tratamento térmico (b)		
	Antes do teste	Após o teste	Classe	Teste após o recozimento	Teste com indicador alaranjado de metila	Classe
10 s			5B			5B
20 s			5B			5B
30 s			5B			5B
40 s			5B			5B

50 s			5B			5B
60 s			5B			5B
120 s			5B			5B
180 s			0B			5B
240 s			0B			5B
300 s			0B			5B

FONTE: o autor (2017).

Os filmes com tempos de 10 a 120 s após a deposição (FIGURA 38 (A)) foram classificados como 5B, ou seja, não apresentaram filme removido para nenhum dos casos. Para os tempos de 180 a 300 s após a deposição os filmes foram classificados como 0B, por apresentarem uma área removida superior a 65%. Para estes filmes foi colocada uma fotografia do titânio deslocado aderido à fita adesiva. Esse resultado indica que os filmes com espessura superior a 180 s foram facilmente removíveis.

Após o tratamento térmico foi realizado o mesmo procedimento, riscamento da superfície e análise da aderência pelo método do “tape test” (FIGURA 38 (B)). Visualmente, não foi observado o deslocamento dos filmes, na superfície da amostra ou na fita adesiva do teste. Para o filme de 180 s foi observado um deslocamento da região da borda, o qual não fazia parte da região dos riscos. Para este caso pode-se inferir alguma deficiência no processo de deposição, limpeza do substrato ou no tratamento térmico.

Utilizou-se da adaptação do método do borrifador da norma ABNT IEC 62073 – Método C (2010) para avaliar o deslocamento dos filmes após o tratamento térmico. Foi adicionado alaranjado de metila no borrifador para obter um contraste maior e um comparativo de molhabilidade, onde a região deslocada, não visível para filmes transparentes, pudesse apresentar deformidades da gotícula de água e indicar o deslocamento do filme. Foi possível verificar que a região de teste (a) antes do tratamento térmico apresentou uma maior concentração e deformidade de gotículas de água. Esse comportamento indicou que as linhas preexistentes, agora defeitos da superfície, contribuíram para a redução das características de molhabilidade nesta região com espalhamento das gotículas.

Comparativamente, para a região (b) do trapézio não foram observadas regiões de arrancamento do filme. No entanto, os resultados indicados na FIGURA 37, para o ângulo zero, as classes de molhabilidade permaneceram. Nos resultados apresentados pelo “tape test” a não alteração das características de molhabilidade evidencia o efeito do tratamento térmico no aumento da aderência dos filmes na superfície das amostras (MILLER; WANG, 2015).

6.9 RESULTADOS DA MOLHABILIDADE SUPERFICIAL COM A TÉCNICA DA GOTA SÉSSIL PARA FILMES DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS

Logo após a deposição de filmes em ambiente de vácuo, a energia superficial apresenta-se fora do equilíbrio, devido a incorporação de novos grupos funcionais (FREITAS et al., 2006). Observou-se durante os

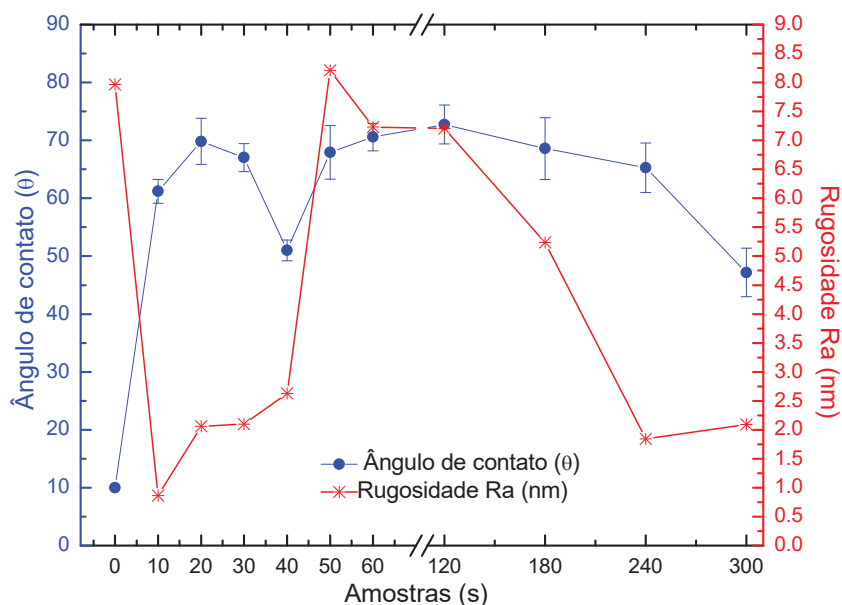
experimentos desenvolvidos neste trabalho que, os filmes após a deposição apresentaram-se hidrofílicos com absorção total de uma gota de água com volume de 30 μ l. Após um tempo de exposição ao ambiente a superfície começou a apresentar ângulos de contato superiores aos apresentados logo após a retirada do sistema de vácuo. Posteriormente, a determinação e a constatação desse comportamento da superfície, os filmes foram tratados termicamente e suas características de molhabilidade avaliadas.

Na FIGURA 39, estão apresentados os resultados das aferições pelo método da gota séssil e a rugosidade Ra (AFM) para o isolador original e para os filmes de 10 a 300 s. As análises foram realizadas com a superfície das amostras niveladas. O isolador elétrico original apresentou gotas espalhadas na superfície, mostrando um comportamento hidrofílico. As amostras com filmes tratados termicamente apresentaram ângulos de contato médios de 64°. Este valor permitiu classificá-las como hidrofóbicas, em acordo com a norma ASTM D7334-08. Na literatura, há contradições na classificação de molhabilidade superficial. Na norma ABNT IEC 62073 no método A, gota séssil, ângulos abaixo de 80° hidrofílicos e acima hidrofóbicos. Na norma ASTM D7334-08 a característica hidrofílica apresenta ângulos de contato menores que 45 ° e hidrofóbicas maior que 90° ou em algum ponto entre 45 e 90°. Em outros trabalhos, como o apresentado por Michel Mazur (2017) filmes com ângulos de contato menores que 90° foram classificados como hidrofílicos. Entretanto, os filmes de 40 e 300 s apresentaram redução na característica hidrofóbica em comparação com os outros filmes. Observou-se que o valor do ângulo de contato para estes dois filmes ficou entre 50 e 45°. Apesar da redução, de acordo com a classificação do grau de molhabilidade, estes filmes permaneceram na classificação hidrofóbica.

A variação do ângulo de contato na superfície dos filmes pode estar associada a efeitos de rugosidade. Liu e colaboradores (2017) fabricaram filmes de titânio com estruturação em escala nano e submicrométricas. O objetivo foi controlar a molhabilidade pelo efeito de rugosidade, descrita pelo modelo de Cassie Baxter (1944). Conforme mencionado, a rugosidade superficial pode contribuir de forma favorável à obtenção de características hidrofóbicas pelo processo de estruturação hierárquica com micro e nano rugosidades (Ma et al., 2006; LIU et al., 2017).

Os resultados apresentados para a rugosidade Ra para os filmes até 300 s, conforme apresentado na FIGURA 39 e TABELA 7, não indicaram o efeito de incremento de hidrofobicidade, havendo apenas a alteração da molhabilidade com a presença do filme.

FIGURA 39 – RUGOSIDADE Ra (AFM) E ÂNGULO DE CONTATO PELA TÉCNICA DE GOTA SÉSSIL NO ISOLADOR ORIGINAL E PARA OS FILMES DEPOSITADOS EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS TRATAMENTOS TERMICAMENTE.



FONTE: o autor (2018).

Os resultados mostraram que a alteração em escala nanométrica é de interesse na produção de superfícies hidrofóbicas. Pascoali (2007) obteve filmes de titânio com características hidrofílicas. Os filmes depositados foram aplicados em cerâmicas tradicionais e apresentaram as fases anatase e rutilo numa matriz amorfa. Mazur (2017), utilizando a técnica de PMS obteve filmes de titânio com θ acima de 70° . O isolador original (0) da FIGURA 39, com a análise da região de $1 \mu\text{m}^2$ indicou rugosidade de 7,9 nm com ângulo não aferido devido ao efeito de espalhamento da gotícula. Globalmente, a rugosidade para uma área de 1 e $50 \mu\text{m}^2$ evoluiu gradativamente para nano rugosidades.

A relação de geração de retração pós-tratamento térmico, com tamanhos médios de $1 \mu\text{m}$, aliado à formação de topos de filmes com rugosidade podem gerar acréscimo no ângulo de contato aparente das gotículas de água (LIU et al., 2017; MARMUR, 2009; MA et al., 2006).

Comparativamente, neste trabalho não foi observado influência da rugosidade na molhabilidade para nenhum dos casos avaliados. Os resultados de XPS indicaram, comparativamente a literatura a redução da adsorção de grupos OH⁻ para os filmes de óxido de titânio.

6.10 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM DE FILMES DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS

A utilização da técnica de AFM possibilitou avaliar a rugosidade média (Ra) para as áreas de 1 e 50 μm^2 para a superfície original e para os filmes depositados e tratados termicamente em corpos de prova de isoladores elétricos cerâmicos. Esses resultados das análises estão apresentados na TABELA 7. Notou-se que os valores de Ra para as análises de área para 1 μm^2 os filmes apresentaram um decréscimo da rugosidade quando comparado com a superfície original. No entanto, para os filmes de 50 e 180 s os valores ficaram próximos ao original. Esses resultados foram associados à presença de defeitos como porosidades formadas no processo de tratamento térmico. Este resultado foi suportado pelas análises de morfologia por FEG.

TABELA 7 – VALORES DE RUGOSIDADE (Ra) PARA ÁREAS DE 1 X 1 E 50 X 50 μm^2 DO SUBSTRATO ORIGINAL E PARA OS FILMES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.

Amostra	Ra 1 μm^2	Ra 50 μm^2
Original	7,9 nm	73,2 nm
10 s	0,8 nm	56,9 nm
20 s	2,0 nm	56,1 nm
30 s	2,0 nm	54,3 nm
40 s	2,6 nm	42,1 nm
50 s	8,2 nm	40,3 nm
60 s	7,2 nm	52,9 nm
120 s	7,2 nm	55,3 nm
180 s	5,2 nm	63,5 nm
240 s	1,8 nm	90,55 nm
300 s	2,1 nm	134,5 nm

Fonte: o autor, 2017.

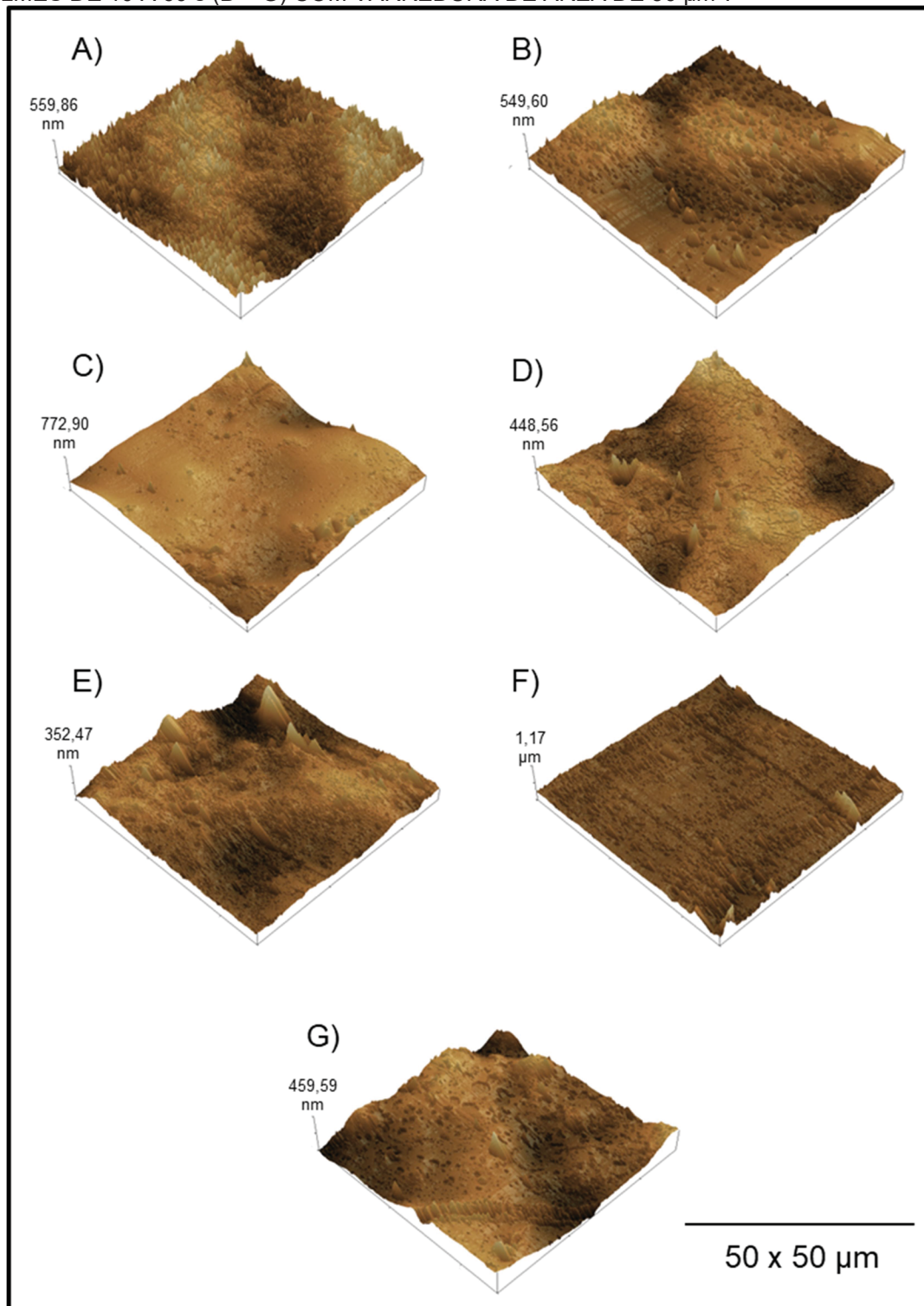
Para a verificação macro ($50 \mu\text{m}^2$) também foi observada a redução na rugosidade para uma escala nanométrica quando comparado ao substrato. As imagens da superfície com $50 \mu\text{m}^2$ obtidas pela varredura das amostras podem ser visualizadas na FIGURA 40. A região analisada para o isolador original (FIGURA 40 (A)) apresentou defeitos superficiais (riscos) e fragmentos que podem ter contribuído para o aumento da rugosidade da amostra. Para os filmes de 10 s a morfologia foi semelhante ao original para varreduras de $50 \mu\text{m}^2$. As análises para os filmes de 10 e 20 s indicaram um refinamento da superfície, com a geração de aglomerados e nano estruturas (FIGURA 40 (B-C)). A região analisada para o filme com 30 s (FIGURA 40 (D)) indicou uma característica de retração com formação de ilhas ao longo da superfície. Os filmes de 40 e 50 s apresentaram um refinamento da morfologia da superfície com as mesmas características e o filme de 60 s a presença de retrações circulares (FIGURA 40 (D-E-F)). As retrações estão relacionadas à espessura e às características de tratamento térmico utilizado neste trabalho. Para as regiões de análise de $1 \mu\text{m}^2$ foram levadas em consideração a região de retração e topo dos filmes.

Para as imagens obtidas de área de $1 \mu\text{m}^2$ o isolador elétrico apresentou defeitos na superfície como poros abertos e trincas (FIGURA 41 (A)). Os filmes de 10 e 20 s apresentaram morfologia superficial semelhante com nano estruturas em toda a superfície avaliada (FIGURA 41 (B-C)). Os filmes de 30 e 40 s (FIGURA 41 (D-E)) mostraram estruturas em forma de meia esfera com tamanhos inferiores a 250 nm. Para os resultados de 50 e 60 s ((FIGURA 41 (F-G))) observaram-se filmes mais lisos e contínuos com detalhes de retração circular. Os filmes avaliados apresentaram morfologicamente uma superfície lisa com nano rugosidades em algumas regiões e defeitos provenientes da retração. Resultados semelhantes após o tratamento térmico em diferentes temperaturas são indicados na literatura (RAFIZADEH, 2013).

O refinamento da rugosidade pode estar associado às regiões de análise e os defeitos presentes na superfície. As condições superficiais dos substratos influenciam diretamente nos resultados, uma vez que a superfície da cerâmica do isolador elétrico apresenta defeitos como riscos, porosidades abertas e etc. As regiões avaliadas dos filmes podem interferir nos resultados,

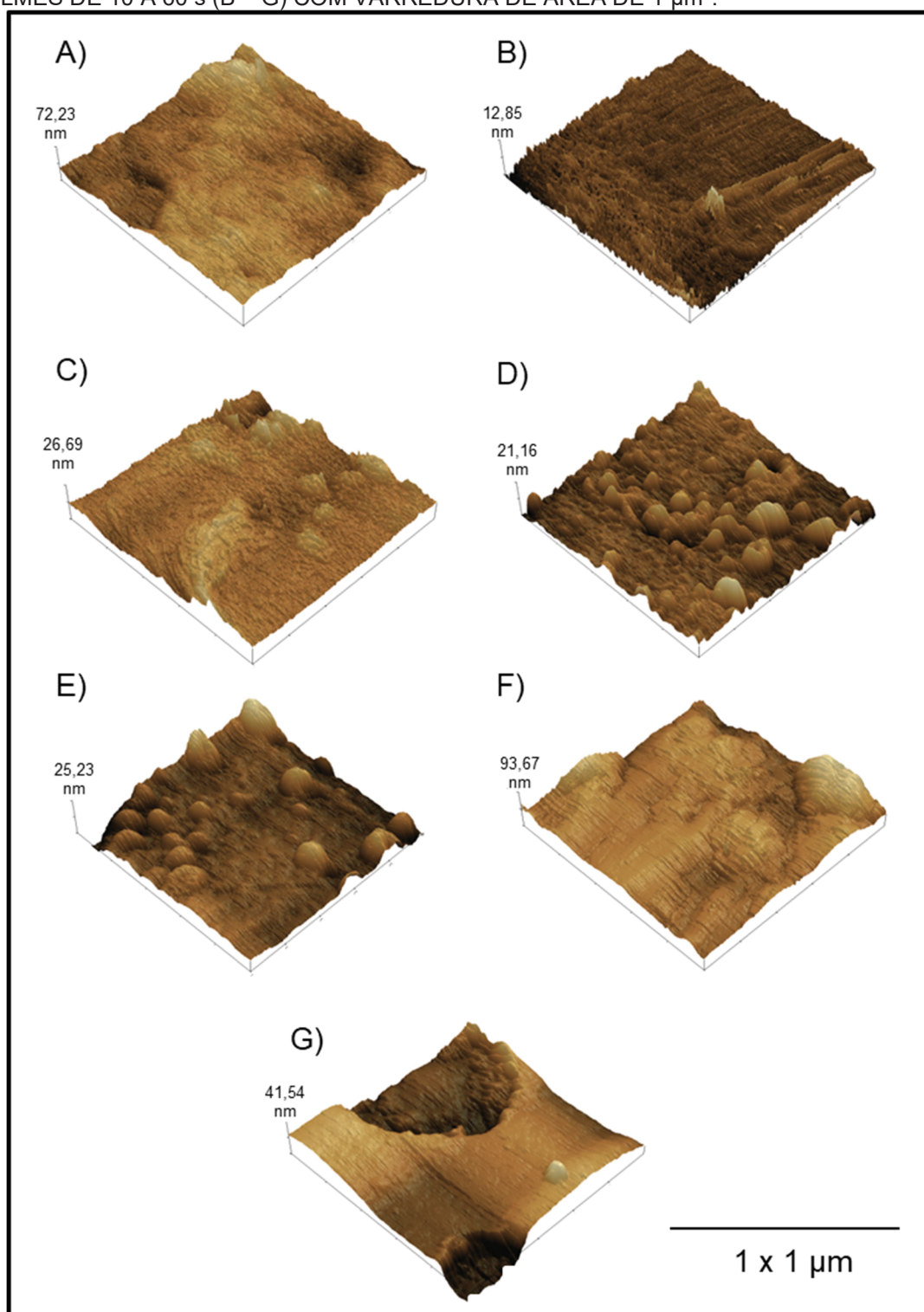
principalmente para o caso de formação de defeitos por retração no tratamento térmico.

FIGURA 40 – IMAGENS OBTIDAS POR AFM PARA O ISOLADOR ORIGINAL (A) E PARA OS FILMES DE 10 A 60 s (B – G) COM VARREDURA DE ÁREA DE $50 \mu\text{m}^2$.



FONTE: O autor (2017).[

FIGURA 41 – IMAGENS OBTIDAS POR AFM PARA O ISOLADOR ORIGINAL (A) E PARA OS FILMES DE 10 A 60 s (B – G) COM VARREDURA DE ÁREA DE $1 \mu\text{m}^2$.



FONTE: O autor (2017).

6.11 CONSIDERAÇÕES SOBRE O REFINAMENTO E A SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Conforme verificado nos resultados obtidos até este capítulo, os filmes com tempos superiores a 30 s apresentaram características não condizentes com a aplicação em isoladores elétricos cerâmicos. As características avaliadas foram:

- resistividade de folha de aproximadamente $10 \text{ k}\Omega/\square$, para os filmes de 10 s e de aproximadamente $30 \Omega/\square$ para os filmes de 300 s, indicando a deposição de filmes metálicos, refletivos e condutores elétricos. Após o processo de tratamento térmico, foi verificado que filmes com tempos superiores a 60 s apresentaram resistividades de folha acima do limite de detecção do equipamento ($10^7 \Omega/\square$). Esse aumento da resistividade de folha superficial possibilita sua aplicação em isoladores elétricos comerciais.
- “tape test” (ASTM D3359-09, 2010) indicaram que o tratamento térmico aumentou a aderência dos filmes para todos os casos. Pela adaptação do método de classificação de molhabilidade (CM) utilizando o alaranjado de metila (método C), com a utilização do borrifador, inferiu-se a não alteração das classes de molhabilidade (CM) para os filmes em tempos inferiores a 30 s indicando também a permanência dos filmes após o “tape test”.
- filmes com características de redução de transmissão com incremento no tempo de deposição e transparentes até 30 s de deposição após o processo de tratamento térmico em lamínulas para microscopia.
- os parâmetros do CIEI*a*b* não apresentaram alteração significativa de cor para os filmes até 30 s, indicando que, estes mantiveram a coloração original do substrato com filmes transparentes na região do UV-VIS em acordo com o “Work With Color” (2017).
- observados que os resultados de rugosidade não interferiram diretamente na molhabilidade dos filmes, os quais apresentaram ângulo acima de 50° . Não houve uma tendência de incremento ou redução da rugosidade em relação ao incremento da molhabilidade.

- a classe de molhabilidade dos isoladores como o método do borrifador e posteriormente com as análises pela gota séssil foi observado que a inclinação angular da amostra facilitou o deslizamento de gotículas para fora da superfície. Pode-se inferir que esse resultado pode indicar a redução na aderência de gotículas de água na superfície do filme, possibilitando assim o efeito de autolimpeza.

Esses resultados prévios possibilitam reduzir as análises morfológicas e químicas para 6 amostras (10 a 60 s). Com os resultados de coloração dos filmes limitou-se a análise para filmes depositados até 30 s. Conforme foi possível verificar os filmes que apresentaram potencial de aplicação em campo foram os depositados com tempos de 10 a 30 s. Nos resultados apresentados nestas três amostras foi selecionada a de 20 s de deposição para a aplicação no protótipo comercial devido as características elétricas com resistividade acima de $10^7 \Omega/\square$, ópticas com transmissão acima de 80% e na mesma cor do substrato, adesão dos filmes com classificação em 5B sem deslocamento e molhabilidade com ângulo acima de 70° com classificação de molhabilidade em CM3 a CM1.

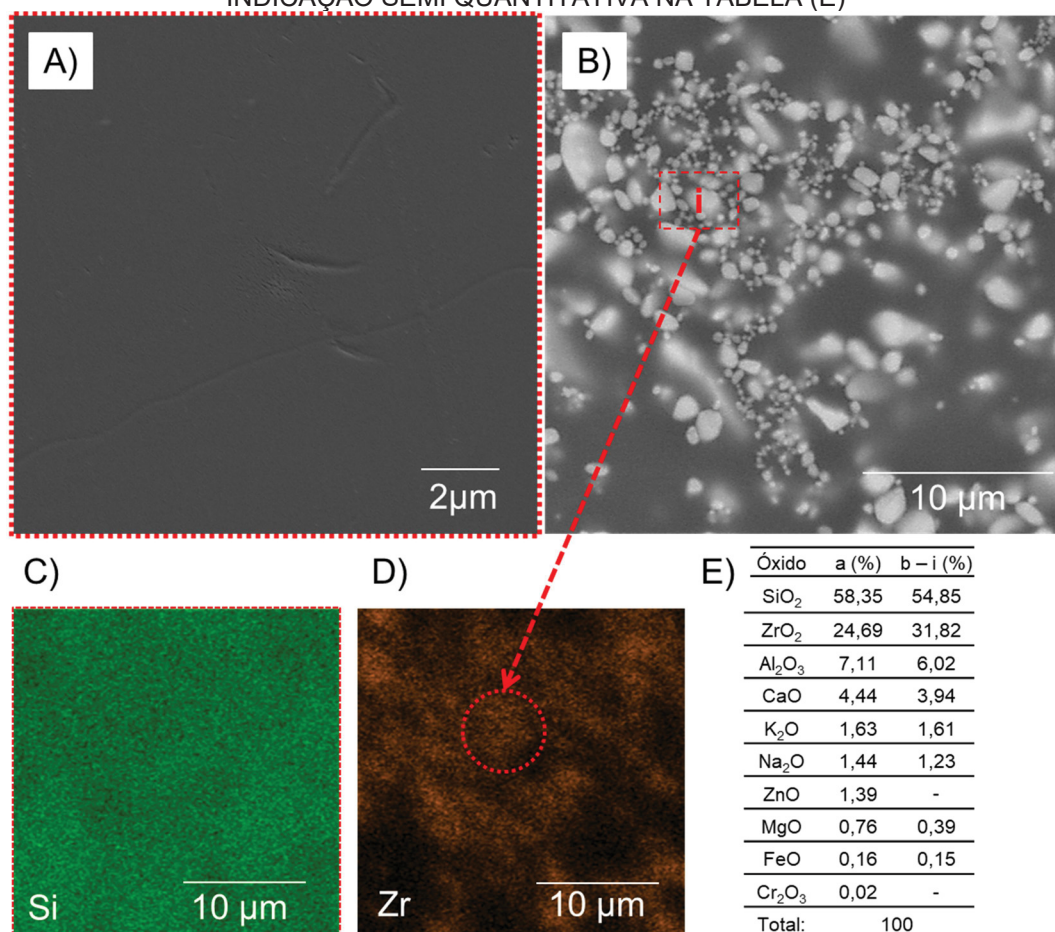
No entanto, uma maior espessura de filme facilitou algumas caracterizações. Neste sentido, limitou-se a investigação em filmes no intervalo de 10 a 60 s com eventuais comparativos em filmes de tempos maiores de deposição.

6.12 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DOS FILMES DEPOSITADOS EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS TRATADOS TERMICAMENTE

As análises da morfologia, microestrutura e da distribuição de elementos químicos dos filmes de titânio após o tratamento térmico foram realizadas empregando-se a técnica de FEG-SEM/EDS. Inicialmente, analisou-se o isolador elétrico original comercial, conforme mostrado na FIGURA 42, onde as micrografias e o mapeamento referem-se à superfície do substrato. Foi possível verificar na FIGURA 42 (A), que os riscos e defeitos pontuais estiveram presentes na superfície do vidro. Estes defeitos foram resultantes

do processo produtivo e/ou do manejo do isolador (MAZUR, 2014). Na FIGURA 42 (B) estão apresentados a micrografia da região de análise de mapeamento por EDS. Nestes resultados, foi possível verificar aglomerados de zircônia em uma matriz vítrea rica em silício. Corroborando com os resultados na FIGURA 42 (C-D) são apresentados os mapeamentos e a distribuição elementar ao longo da superfície da cerâmica, região do vidrado. Os resultados das análises semiquantitativas (%) dos óxidos estão apresentados na tabela inserida na FIGURA 42 (E).

FIGURA 42 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR FEG DA SUPERFÍCIE DO ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO POR ELÉTRONS SECUNDÁRIOS UTILIZANDO (A) 5 kV E (B) 15 kV. MAPEAMENTO DE ELEMENTOS MAIS REPRESENTATIVOS DA SUPERFÍCIE (C-D) COM INDICAÇÃO SEMI QUANTITATIVA NA TABELA (E)



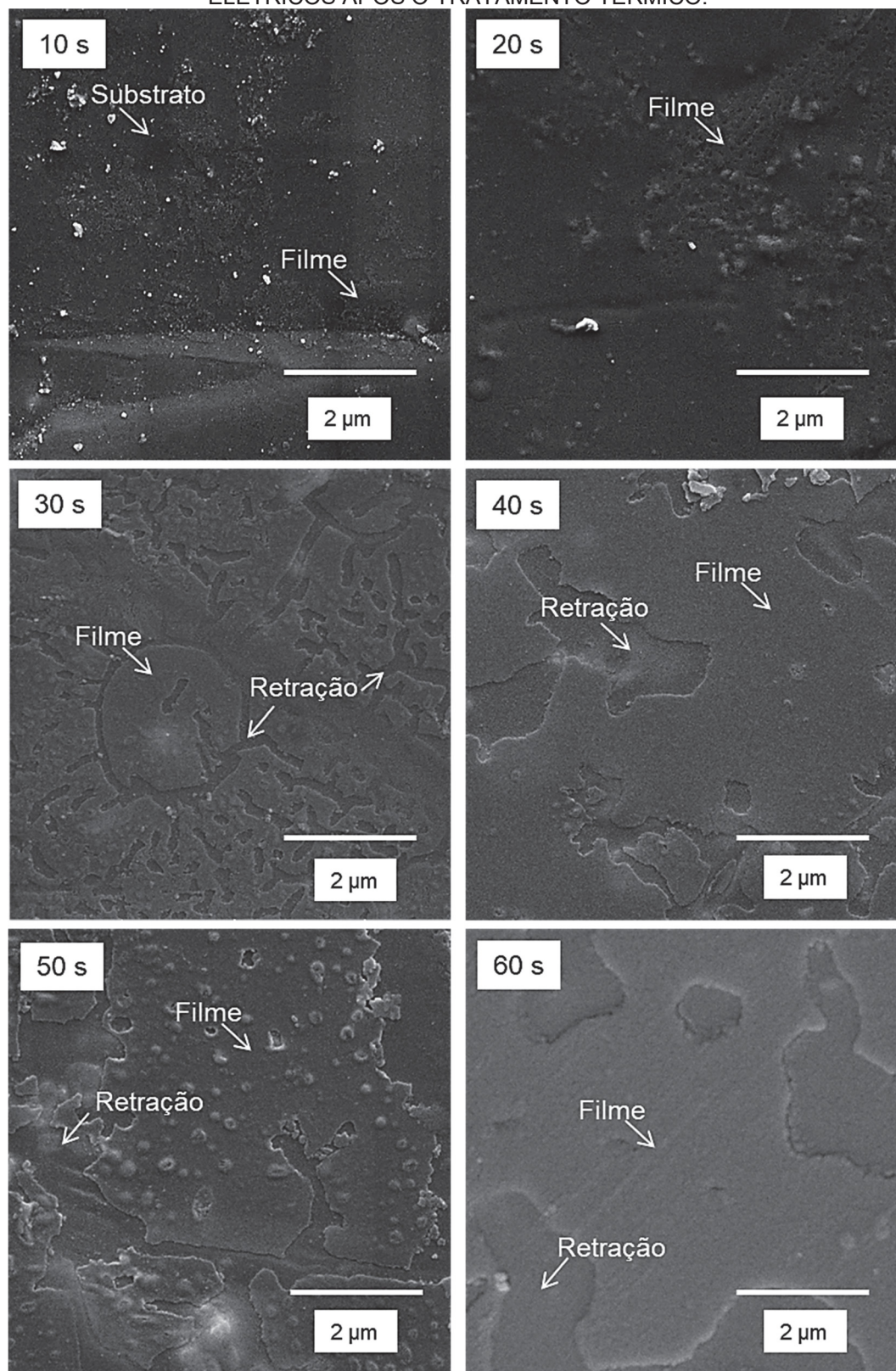
FONTE: o autor (2017).

Na FIGURA 43, estão mostradas as imagens de FEG obtidas da superfície dos filmes depositados em isoladores cerâmicos após o tratamento térmico no intervalo de 10 e 60 s. Foi possível visualizar que em todos os casos os filmes apresentaram retração durante o processo de tratamento térmico,

conforme indicações nas micrografias. A retração dos filmes no tratamento térmico foi confirmada pela continuidade dos filmes metálicos após a deposição. Nas análises de microscopia eletrônica de efeito de campo realizadas na superfície das lamínulas para microscopia indicaram a deposição e o crescimento dos filmes em toda a extensão da superfície exposta ao plasma. Os resultados indicaram que mesmo para os filmes com tempos inferiores, como para os de 10 s, apresentaram a total cobertura do filme sem regiões de retração. Os defeitos realizados de forma intencional na superfície foram os únicos observados nas imagens de microscopia. Após o processamento térmico os filmes de 10 e 20 s, indicados na FIGURA 43, apresentaram retrações acima de 300 a 500 nm com pouco discernimento da formação de interface superficial entre o filme e da superfície do substrato (vidrado). Para os filmes de 30 s houve um refinamento e um aumento de canais comunicantes na extensão do filme. Naqueles com tempos de 40 a 60 s foi possível observar ilhotas com extensões maiores e regiões de formação de círculos na superfície dos filmes, expondo a região do vidro.

Os resultados obtidos por AFM em imagens 3D indicaram as possíveis retrações dos filmes, corroborando com as micrografias obtidas por FEG. As características de retração estiveram diretamente ligadas ao processo de deposição em superfícies não aquecidas previamente. Conforme foi observado nos resultados, os substratos após o processo de tratamento térmico propiciaram a formação de aglomerados e regiões de retração do filme ao longo de toda a superfície de análise para os tempos até 60 s. Corroborando com os obtidos neste trabalho, CEN e colaboradores (2016), verificaram que filmes com espessura nanométrica podem apresentar características de retração pelo processamento térmico após a deposição em condições específicas de tratamento. Essa foi uma característica dos filmes depositados neste trabalho, onde não houve um aquecimento do substrato mesmo ele estando próximo a formação do plasma.

FIGURA 43 – IMAGENS DE MICROSOPIA ELETRÔNICA DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE FILMES FINOS (10 a 60 s) DEPOSITADOS EM ISOLADOR ELETRICOS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.



FONTE: o autor (2017).

O mapeamento de elementos químicos foi realizado na superfície dos filmes e os resultados estão apresentados na TABELA 8. As amostras, como esperado apresentaram um aumento gradativo do percentual de titânio entre 10 e 60 s. Observou-se, além dos elementos descritos a presença de outros elementos, tais como o provável SiO_2 , ZrO_2 e Al_2O_3 , provenientes da superfície do vidro do isolador.

TABELA 8 – RESULTADOS SEMIQUANTITATIVOS DE MAPEAMENTO POR EDS NA SUPERFÍCIE DOS ISOLADORES ELÉTRICOS COM FILMES DE TITÂNIO APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.

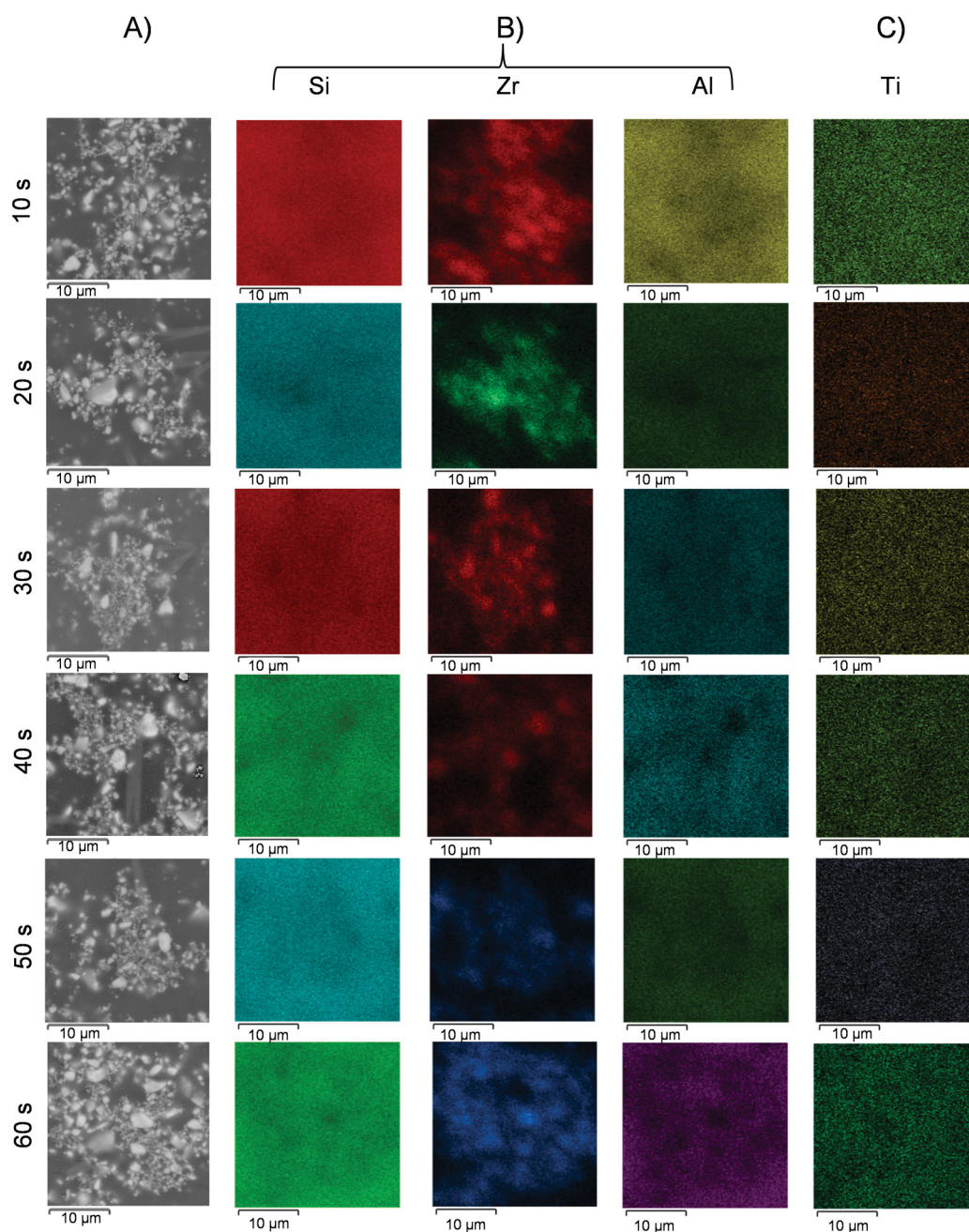
Óxidos (%)	Amostras					
	10 s	20 s	30 s	40 s	50 s	60 s
TiO_2	0,32	0,80	1,03	1,61	1,66	1,68
SiO_2	60,10	64,26	64,21	58,60	62,51	53,97
ZrO_2	19,70	13,09	13,29	20,39	14,57	26,44
Al_2O_3	8,96	9,38	9,06	8,14	9,74	8,00
CaO	3,49	3,94	4,27	4,09	3,66	3,67
K_2O	3,95	4,54	4,01	3,52	4,16	2,93
ZnO	1,34	1,60	1,47	1,43	1,44	1,24
Na_2O	1,01	1,01	0,98	0,75	1,02	0,96
MgO	0,83	1,14	1,38	1,12	0,84	0,91
FeO	0,12	0,12	0,16	0,17	0,13	0,12
Cr_2O_3	0,15	0,10	0,13	0,18	0,27	0,08
Total:	~100					

FONTE: o autor (2017).

Na FIGURA 44, estão apresentados os resultados dos mapeamentos químicos elementares para os filmes depositados em isoladores elétricos após o tratamento térmico. As micrografias da FIGURA 44 (A) indicam a região onde foi realizada a análise por mapeamento da superfície do vidro e na FIGURA 44 (B) indicam o mapeamento apenas dos principais elementos, os quais são os constituintes do vidro e dos filmes analisados (Si, Zr, Al). Para os cristais de zircônio foi possível visualizá-los em manchas mais intensas dispersas na matriz de silício. Na FIGURA 44 (C), considerando as características de

retração dos filmes após o tratamento térmico, as imagens do mapeamento evidenciaram que mesmo em regiões onde houve a retração, há o elemento titânio. Nos filmes de 10 s foi possível visualizar, comparativamente, manchas similares ao processo de retração das micrografias apresentadas na FIGURA 43, indicando uma possível redução do elemento nestas regiões.

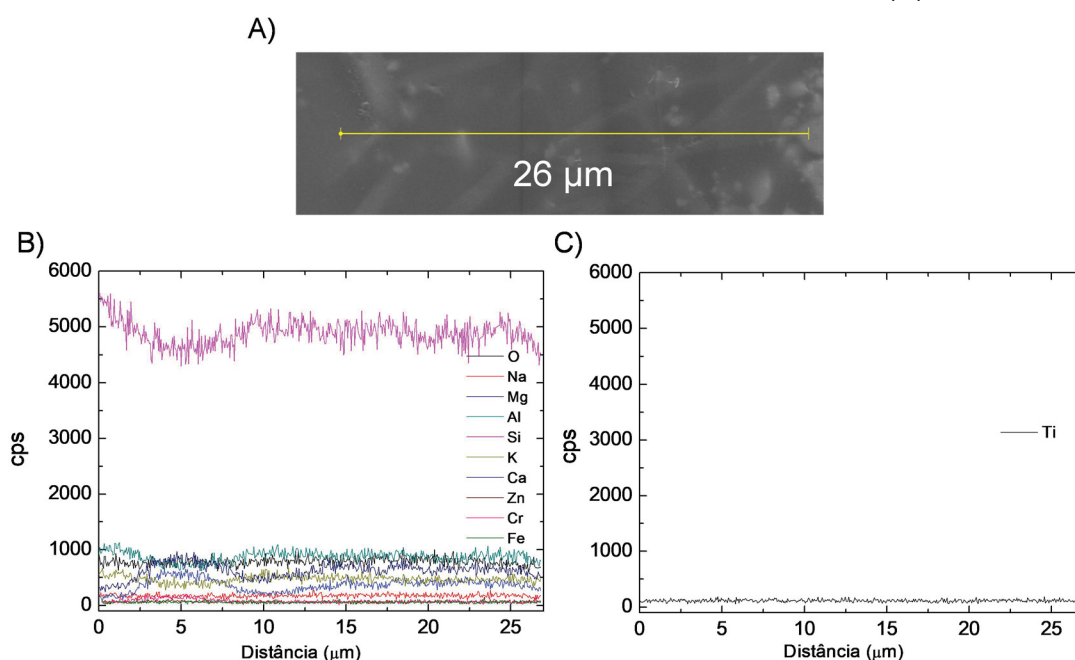
FIGURA 44 – MICROGRAFIAS (A) E MAPEAMENTO ELEMENTAR (EDS) DAS AMOSTRAS DE CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS CERÂMICOS COM FILMES DE TITÂNIO APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO COM OS ELEMENTOS MAIS SIGNIFICATIVOS PRESENTES NO VIDRADO (B) E A DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DO TITÂNIO NA SUPERFÍCIE (C).



FONTE: o autor (2017).

Conforme mencionado anteriormente o filme de 20 s apresenta uma potencial aplicação nos protótipos. Análises na superfície dos filmes de 20 s foram realizadas com a técnica de EDS em linha para verificar a distribuição do elemento titânio ao longo de uma linha superficial. As análises foram realizadas em 500 pontos ao longo de 26 μm da superfície (FIGURA 45 (A)). Os resultados semiquantitativos para o isolador elétrico comercial foram dispostos graficamente e separadamente da composição do isolador e indicaram todos os elementos citados anteriormente (FIGURA 45 (B)). Em acordo com os resultados obtidos por mapeamento, os filmes de 20 s apresentaram, aproximadamente, 0,8% de óxidos de titânio na superfície. Comparativamente, foi possível constatar na linha de 26 μm uma linearidade da deposição, indicando que mesmo em regiões de retração o titânio apresentou-se distribuído em toda a superfície (FIGURA 45 (C)).

FIGURA 45 – ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA EM LINHA DE EDS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS FILMES DE 20 S (A) DEPOSITADOS SOBRE ISOLADOR ELÉTRICO E (B) RESULTADOS PARA TODOS OS ELEMENTOS PRESENTES NO VIDRADO E COMPARATIVAMENTE ISOLADO O ELEMENTO TITÂNIO (C).

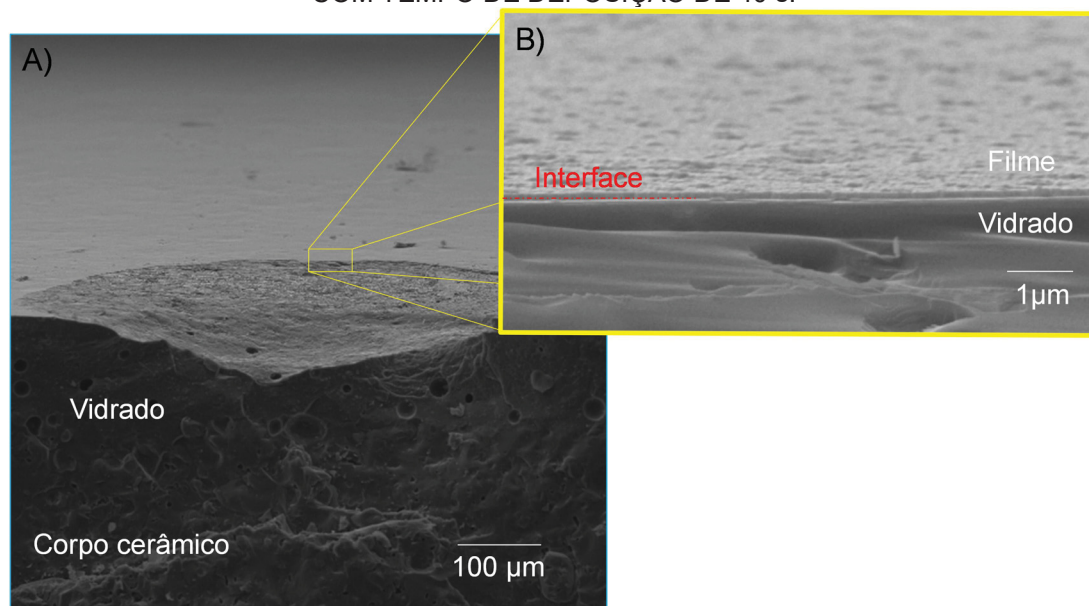


FONTE: o autor (2018).

Na FIGURA 46 (A), está apresentada a micrografia de seção transversal da fratura dos filmes de titânio após o tratamento térmico, onde foi possível observar o corpo cerâmico do isolador e do vidrado. O vidrado

apresentou uma espessura média de 200 μm , podendo variar do centro para as bordas da saia. Outra característica deste tipo de substrato foi a formação de bolhas, resultado de aprisionamento de grupo OH^- provenientes do feldspato e de gases como o N_2 durante o processo de sinterização na fabricação do isolador elétrico cerâmico (IQBAL; LEE, 2000; MAZUR, 2014).

FIGURA 46 – A) MICROGRAFIA DA REGIÃO DE FRATURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO E (B) FILME TRATADO TERMICAMENTE DEPOSITADO COM TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 40 s.



FONTE: o autor (2017).

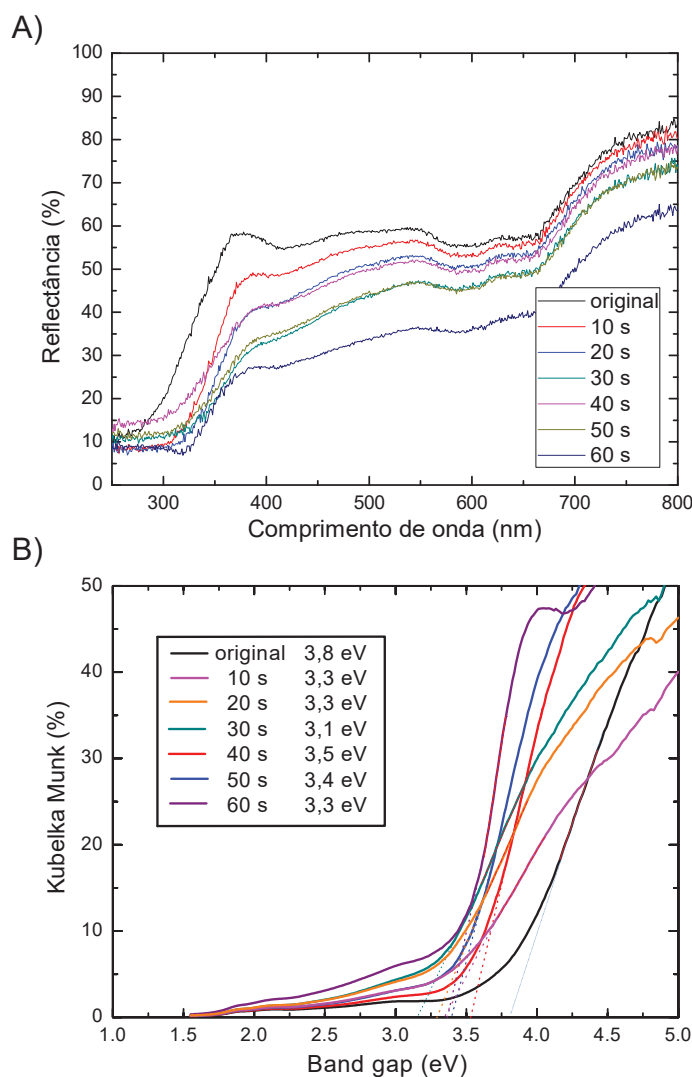
Na FIGURA 46 (B), foi possível visualizar o filme de 40 s em análise da seção transversal depositado sobre a superfície do vidrado do isolador cerâmico. O tempo de deposição 40 s foi escolhido devido à representatividade e qualidade da imagem de microscopia obtida.

6.13 CARACTERIZAÇÃO DO “BAND GAP” PARA O ISOLADOR ORIGINAL E PARA OS FILMES DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE ATÉ 60 s

Na FIGURA 47 (A), estão apresentados os resultados de reflectância difusa para o isolador original e para os corpos de prova com os filmes de titânio após o tratamento térmico. Foi possível observar uma alteração gradativa das propriedades ópticas do isolador original em comparação aos

filmes. Esses resultados, inicialmente, foram devidos à característica isolante da cerâmica e, posteriormente, relacionados à espessura, a alteração da cor e da morfologia de crescimento dos filmes (tamanho de grão, concentração de defeitos, cristalinidade, etc.) (LIN et al., 2006; FAGUNDES et al., 2015).

FIGURA 47 – REFLECTÂNCIA DIFUSA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA O ISOLADOR ORIGINAL E DOS FILMES TRATADOS TERMICAMENTE (A) E RESULTADOS DE “BAND GAP” ÓPTICO (B).



FONTE: o autor (2017).

Em função do valor do “band gap” um sólido pode ser classificado como um condutor (sem “band gap”), isolante elétrico (> 4 eV) ou semicondutor (~ 2 eV). Na FIGURA 47 (B) são apresentados os resultados para o “band gap” para o isolador original, $\sim 3,8$ eV, próximo a um isolante e para os filmes

depositados sobre o isolador elétrico após tratamento térmico ~3,1 e 3,5 eV. Para estes filmes a característica de “band gap” apresentou uma redução de 0,7 e 0,3 eV quando comparado ao isolador comercial.

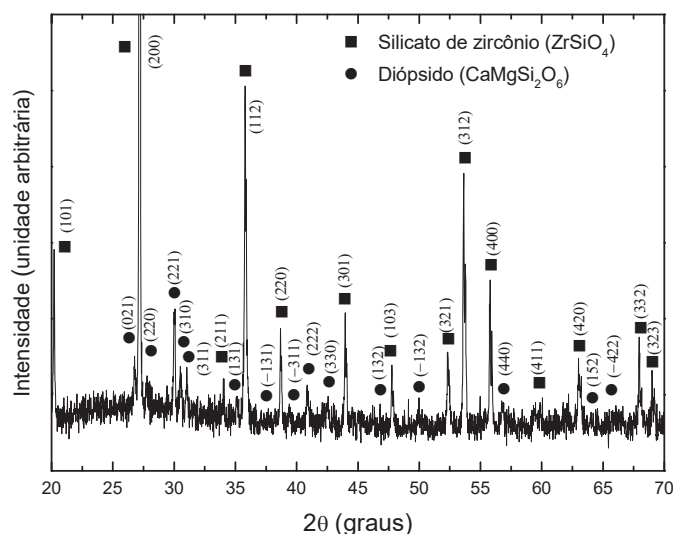
Esta mudança observada para os filmes com diferentes tempos está associada, às características semicondutoras, espessura do filme e defeitos eletrônicos (LIN et al., 2006; ZHANG et al., 2013). Na TABELA 3, apresentada no referencial bibliográfico, estão mostrados os resultados de alguns trabalhos da literatura, os quais corroboraram com os obtidos neste trabalho.

A dopagem de vidrados com materiais semicondutores foi apresentada na patente de Rosenblatt (1976), com a indicação de testes prévios da utilização de TiO_{2-x} sub estequiométrico e antimônio para a produção de vidrados de isoladores elétricos com características semicondutoras. A adição destes óxidos é uma medida protetiva contra descargas elétricas provenientes de contaminantes superficiais, uma vez que melhora a dissipação elétrica em toda a superfície do isolador elétrico e aquecimento controlado, corroborando com a redução da umidade superficial e do efeito de corrente de fuga.

6.14 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises de difração de raios X foram executadas inicialmente no substrato de isolador elétrico cerâmicos. Também foram analisadas as lamínulas para microscopia após a deposição e após o tratamento térmico. Essas análises corroboraram com a formação da interface metálica para os filmes com tempos de deposição superiores a 120 s, as quais foram observadas e contribuíram para a redução da resistividade dos filmes nas análises de quatro pontas. As caracterizações de EDS mostradas na TABELA 8 apresentaram concentrações na região de análise de silício ($\pm 60\%$) e de zircônia ($\pm 20\%$) para o substrato. Os difratogramas do isolador original (FIGURA 48) estão compatíveis com as fichas JCPDF 83-1377, referente ao silicato de zircônio $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, na fase tetragonal com as indicação dos planos preferenciais formados no processamento da cerâmica. Também, foi identificada a fase do dióxido de cálcio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) com os respectivos planos cristalográficos indicados no difratograma (FRANCO et al., 2010; RUFF, 2017).

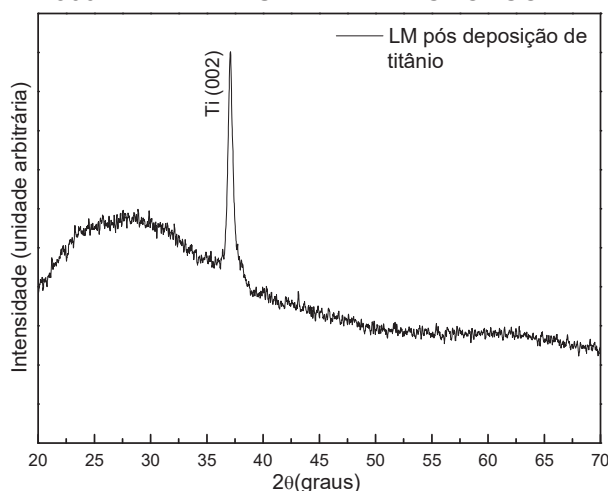
FIGURA 48 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO COMERCIAL INDICANDO AS REFLEXÕES DE BRAGG DOMINANTES ASSOCIADAS AS SEUS RESPECTIVOS PLANOS CRISTALOGRAFICOS



FONTE: o autor (2018).

Na FIGURA 49 pode ser visualizado o resultado obtido por difração de raios X, em modo Bragg-Brentano, para o filme de titânio depositado em lamínula para microscopia com o tempo de 300 s. Os resultados indicaram a região amorfa do substrato da lamínula (~ 20 a ~ 40 graus) e uma reflexão de Bragg na região de $\sim 37,5^\circ$, identificado como titânio metálico com plano cristalográfico (002) (CULLITY, 1978; REDDY et al., 2015; ZHANG et al., 2009).

FIGURA 49 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO FILME APÓS A DEPOSIÇÃO COM TEMPO DE 300 s EM LÂMINULA PARA MICROSCOPIA.



FONTE: o autor (2018).

O tratamento térmico possibilitou alterações ópticas, elétricas e morfológicas para todos os filmes depositados conforme os resultados apresentados neste trabalho. A obtenção de fases do tipo anatase e rutilo ficam dependentes de tratamentos e em condições específicas de deposição (gases reativos, temperatura do substrato, tratamento térmico, fonte de plasma e etc.) (CORNIER et al., 2014; DIEBOLD, 2003; MAZUR, 2017; MILLER; WANG, 2015; MUKHERJEE et al., 2014; ZOLTAN et al., 2016; ZRIBI et al., 2008).

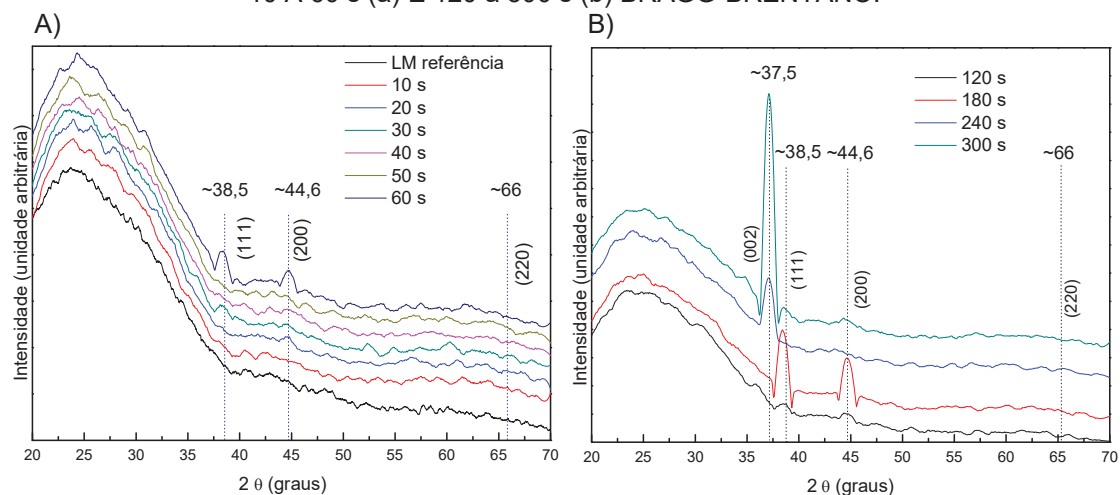
A lamínula sem deposição (referência) e os filmes após o tratamento térmico estão apresentados na FIGURA 50 (A - B) com a análise Bragg-Brentano (XRD). Para o filmes de 120 a 300 s (FIGURA 50 (B)) foi possível observar a reincidência do pico relativo ao titânio metálico, já apresentado na FIGURA 49, e difrações próximos a região de $\sim 38,4^\circ$; $\sim 44,6^\circ$ e $\sim 66^\circ$, com planos ((111), (200) e (220)) sendo estes relacionados à formação do óxido de titânio com estrutura cúbica (JCPDS 8823-21). A difração observada em $37,5^\circ$ (plano (002)) indicou a presença da interface metálica corroborando com os resultados obtidos por quatro pontas, onde os resultados de resistividade indicaram uma resistividade próxima ao filme após a deposição. Esse resultado reafirmou que o tratamento térmico para os filmes com tempos superiores a 120 s não ocorreu em tempo suficiente para promover uma completa formação de óxido de titânio no volume do filme. Nos resultados obtidos por UV-Vis, os filmes de 120 e 180 s apresentaram maior transmissão quando comparados a outros filmes, reforçando com a literatura o efeito das alterações morfológicas após o tratamento térmico (MILLER; WANG, 2015; ASTINCHAP et al., 2017).

Os filmes depositados e tratados termicamente com tempos de 10 a 60 s (FIGURA 50 (A)) não apresentaram o pico em $37,5^\circ$, por isso inferiu-se que houve a total oxidação dos filmes tratados termicamente. Para os filmes com maior tempo de deposição, um maior tempo de exposição no processamento térmico, ou maior temperatura de tratamento podem vir a alterar as características físico/químicas. No entanto, o acréscimo de temperatura alteraria as características morfológicas para outras fases ou poderia gerar características não aplicáveis a isoladores elétricos (DIEBOLD, 2003).

Tempos maiores de deposição promovem espessuras maiores. Nesse sentido a espessura dos filmes impactou diretamente nas características após

o tratamento térmico, indicando que espessuras abaixo de 25 nm podem requerer uma menor temperatura de tratamento para a obtenção de filmes com características transparentes e dielétricas de óxido de titânio. Essas mesmas características de filmes com nano espessuras foram indicadas na literatura (MILLER; WANG, 2015; SKOWRONSKI et al., 2017a; RANI et al., 2017).

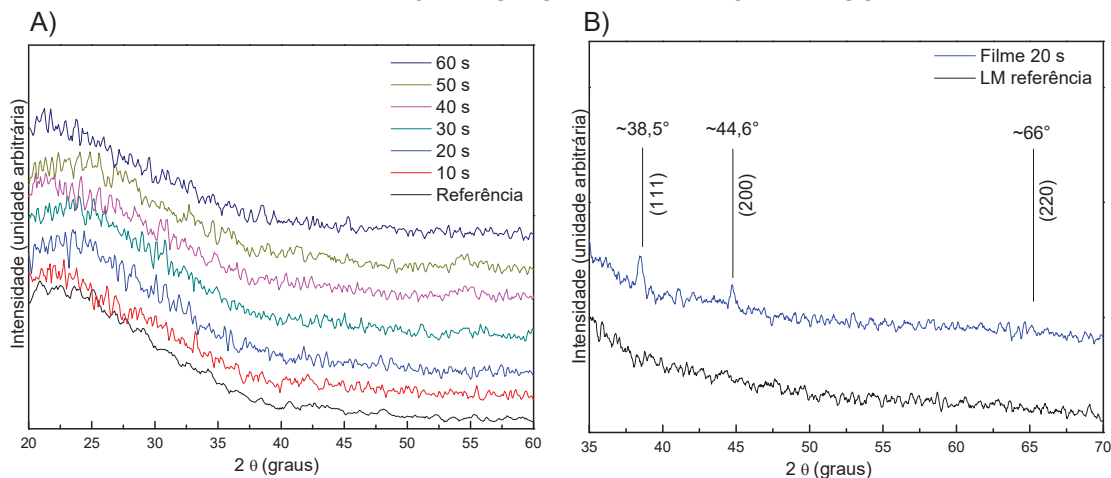
FIGURA 50 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA A LÂMINA ORIGINAL E OS FILMES DE 10 A 60 s (a) E 120 a 300 s (b) BRAGG-BRENTANO.



FONTE: o autor (2018).

As características dos filmes observadas pela análise de XRD indicaram não haver cristalinidades preferenciais em estruturas do tipo anatase ou rutilo, mas sim, indicando a natureza de um óxido de titânio. Para confirmar este resultado, as análises de raios X em modo rasante, com $\theta_{\text{drx}} = 0,5^\circ$, com longos tempos de aquisição foram realizadas nos filmes de 10 a 60 s. Na FIGURA 51 (A) estão apresentados os resultados para os filmes em comparação à lamínula de referência. Foi possível verificar que os picos característicos do óxido de titânio foram formados para o tempo de 60 s. Para os outros filmes estes picos não foram identificados. Com tempos de aquisição acima de 4 h foi possível obter as informações de oxidação para o filme de 20 s (FIGURA 51(B)). As características dos filmes estão em acordo com a ficha JCPDS 8823-21, já referenciada anteriormente. As difrações em $\sim 38,5^\circ$ (111) foi a mais intensa, seguida por $44,6^\circ$ (200) e de baixa intensidade próximo a 66° (220).

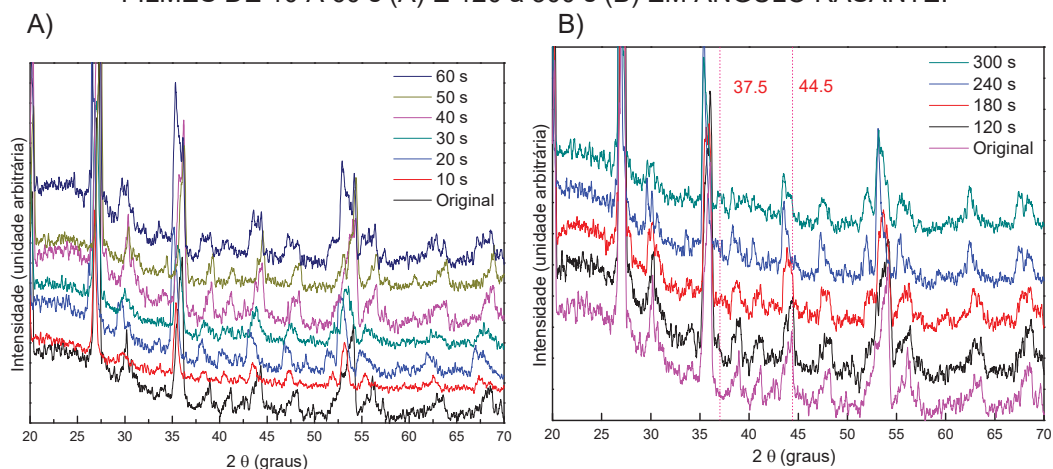
FIGURA 51 – DIFRATOGRAMAS EM MODO RASANTE OBTIDOS DA LAMÍNULA DE MICROSCOPIA (REFERÊNCIA) E PARA OS FILMES DE 10 A 60 s (A) E AMPLIAÇÃO DOS FILMES DE 20 s APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.



Fonte: O autor, 2018.

A morfologia irregular da superfície do isolador interferiu diretamente nos resultados, não sendo possível identificar as fases presentes nos filmes de 10 a 60 s (FIGURA 52 (A)), depositados e tratados termicamente na superfície do isolador elétrico cerâmico. Essa característica foi devido as condições de análise e interferência do substrato cerâmico. Na FIGURA 52 (B) pode ser visualizado o isolador original com os filmes para tempos de deposição de 120 a 300 s após o tratamento térmico, os quais apresentaram os picos já mencionados para o isolador original e para a interface metálica ($\sim 37,5$ e $44,5^\circ$).

FIGURA 52 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O ISOLADOR ORIGINAL E PARA OS FILMES DE 10 A 60 s (A) E 120 a 300 s (B) EM ÂNGULO RASANTE.



FONTE: o autor (2018).

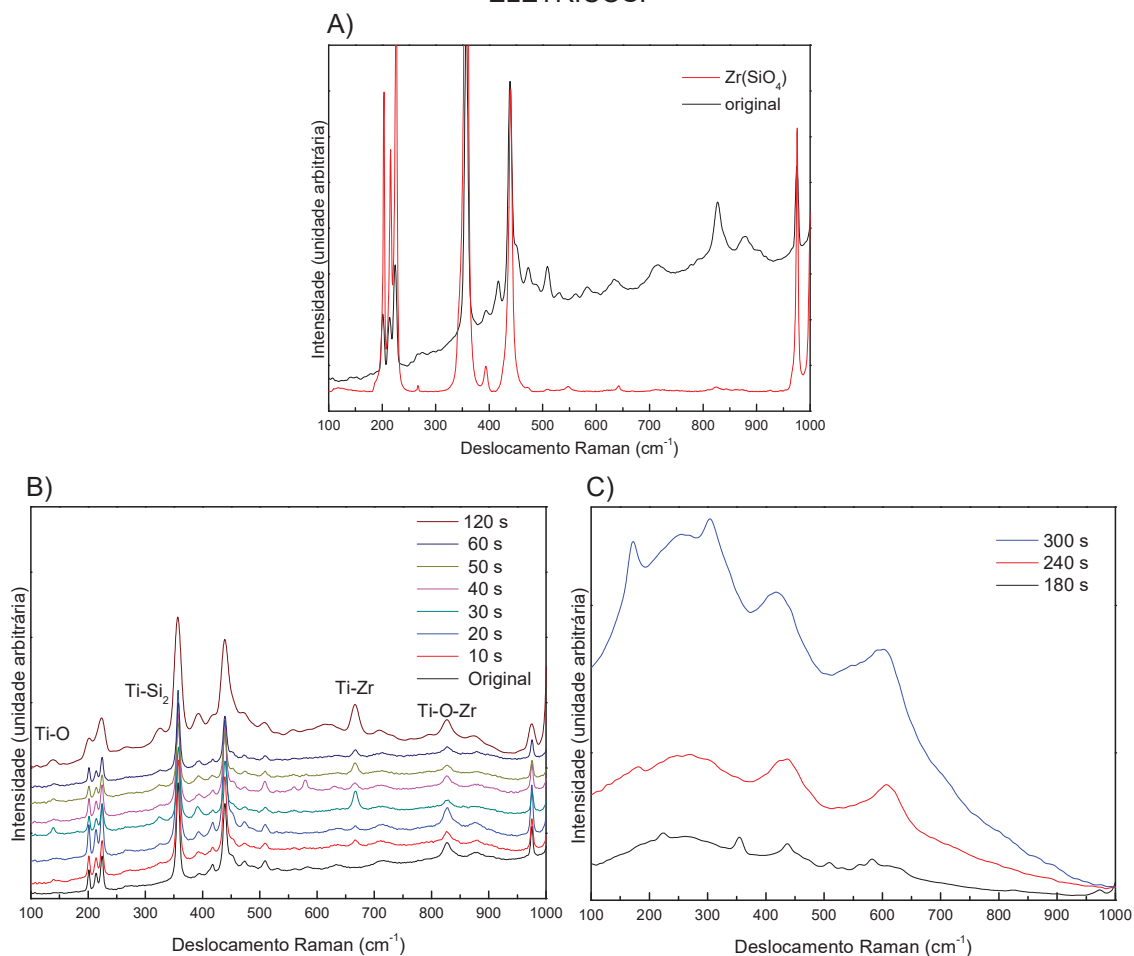
Pelos resultados de Raman (FIGURA 53 (A)) inferiu-se haver modos vibracionais nas regiões compreendidas entre, aproximadamente, 200, 213, 224, 355, 415, 440, 975, 1006 cm^{-1} (RRUFF, 2017). Com os mesmos, pode-se verificar a presença do silicato de zircônio, conforme também foi apresentado na análise de raios X. A zircônia é utilizada na produção da frita para a formação do vidro em isoladores elétricos como agente opacificante, conferindo, dentre outros aspectos, a estabilidade de cor no processo produtivo (EARL, 2001).

Quintas e colaboradores (2017) avaliaram as características de vidrados com alto teores em zircônia e sílica e obtiveram resultados do modo de flexão Si–O–Zr com pico em 360 cm^{-1} . Em aproximadamente 438 cm^{-1} , a banda apresentou um alongamento simétrico de Si–O–Si em uma rede tridimensional (MATSON et al., 1983; KIM et al., 2017). Em 980 e 1000 cm^{-1} foi observado o estiramento simétrico Si–O e a sobreposição da banda referente ao zircônio.

Resultados obtidos para os filmes até 120 s tratados termicamente em isoladores elétricos podem ser visualizados na FIGURA 53 (B). Em acordo com os resultados de microscopia eletrônica, os filmes apresentaram-se não contínuos. Essa característica morfológica contribuiu nos resultados de Raman, onde as bandas referentes ao silicato de zircônio também estiveram presentes nos espectros dos filmes de titânio. Apesar da interferência foi possível observar a banda formada entre 100 e 400 cm^{-1} , a qual está associada ao movimento de cátion relativo ao silicato e à rede de ligações silicotitanato.

Na região compreendida em, aproximadamente, 333 cm^{-1} foi possível verificar uma banda diferenciada do isolador original, indicando a presença da ligação Ti–Si₂ (WDOWIK et al., 2015). De 600 a 650 cm^{-1} encontra-se uma banda referente ao estiramento de Ti–O. Essa banda foi evidenciada nos filmes depositados de 10 até 120 s. Bandas na região de 633 cm^{-1} foram referenciadas pelo alongamento da ligação Ti–O (FENG et al., 2011). Para os filmes finos com tempos inferiores a 120 s, foi possível observar um alongamento na região de 818 cm^{-1} . Essa diferença foi devida à ligação Ti–O–Zr. Nos filmes depositados, houve a presença de uma banda em 665 cm^{-1} indicando a interação Ti–Zr, ou seja, a ligação química com o substrato (HUANG et al., 2017; MICIUKIEWICZ et al., 1995).

FIGURA 53 – ESPECTROSCOPIA RAMAN DO ISOLADOR ORIGINAL COMPARANDO COM O SILICATO DE ZIRCÔNIO (A); FILMES DE 10 A 120 s (B) E FILMES DE 180 A 300 s DEPOSITADOS E TRATADOS TERMICAMENTE EM CORPOS DE PROVA DE ISOLADORES ELÉTRICOS.



FONTE: o autor (2016).

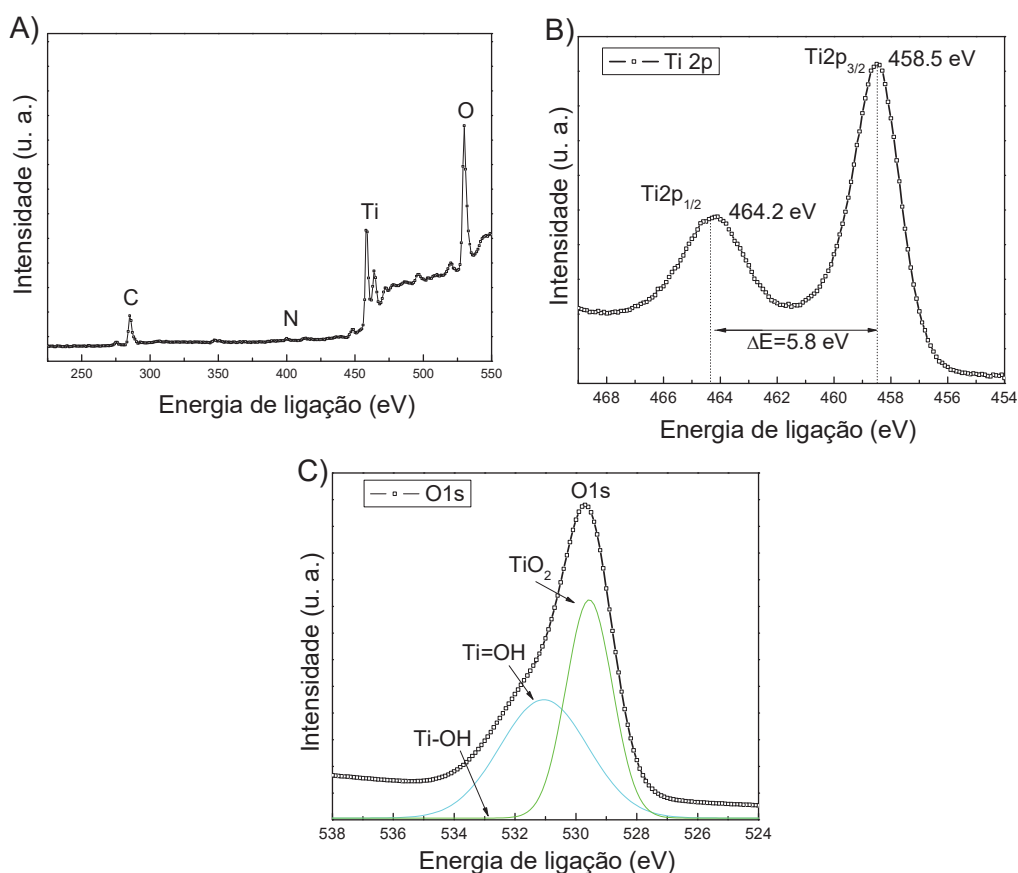
Com o incremento da espessura dos filmes, foi possível observar a redução da participação das bandas do substrato nos resultados de Raman (FIGURA 53 (C)). As bandas identificadas como silicato de zircônio podem ser visualizadas até o tempo de 120 s. Para os tempos de 240 e 300 s foi possível identificar apenas a formação de bandas com várias simetrias de T_6O_{11} , com possível contribuição de bandas formadas pelo titânio metálico (HUANG et al., 2017). Essas bandas estão formadas em, aproximadamente, 184, 273, 437, 697 e 899 cm^{-1} .

6.15 ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA – XPS

Na FIGURA 54, estão apresentados os resultados de XPS para o filme depositado com tempo de 20 s, após o tratamento térmico em amostra de

isolador. Pelos resultados apresentados pode-se constatar o estado de oxidação do titânio e a presença de grupos OH^- adsorvidos na superfície do filme em comparação com o referencial (MAZUR, 2017). Pelo espectro apresentado na FIGURA 54 (A) pode-se inferir pela presença do titânio (Ti2p), oxigênio (O1s), e de carbono e nitrogênio em menor quantidade. Outros metais de transição também foram identificados, mas em quantidade não significativa. Os resultados indicados no espectro da FIGURA 54 (B) fazem referência as ligações do Ti–O (399,5 eV). O posicionamento do duplete formado por $\text{Ti}2p_{1/2}$ e $\text{Ti}2p_{3/2}$, respectivamente, estão nas energias de ligação 464,2 e 458,5 eV, apresentando uma diferença de 5,8 eV. Pelo resultado pode-se inferir que o filme depositado e tratado termicamente apresentou uma característica estequiométrica de TiO_2 . Na FIGURA 54 (C) estão apresentados os espectros referentes ao O1s com indicações do possível titânio e ligações de grupos OH^- .

FIGURA 54 – RESULTADOS DE XPS OBTIDOS PARA O FILME DE TITÂNIO DEPOSITADO COM TEMPO DE 20 S E TRATADO TERMICAMENTE A 400 °C. (A) SURVEY COM INDICAÇÃO DOS ELEMENTOS PRESENTES; TITÂNIO $\text{Ti}2p_{1/2}$ E $\text{Ti}2p_{3/2}$ (B) E OXIGÊNIO O1S (C).



FONTE: o autor (2018).

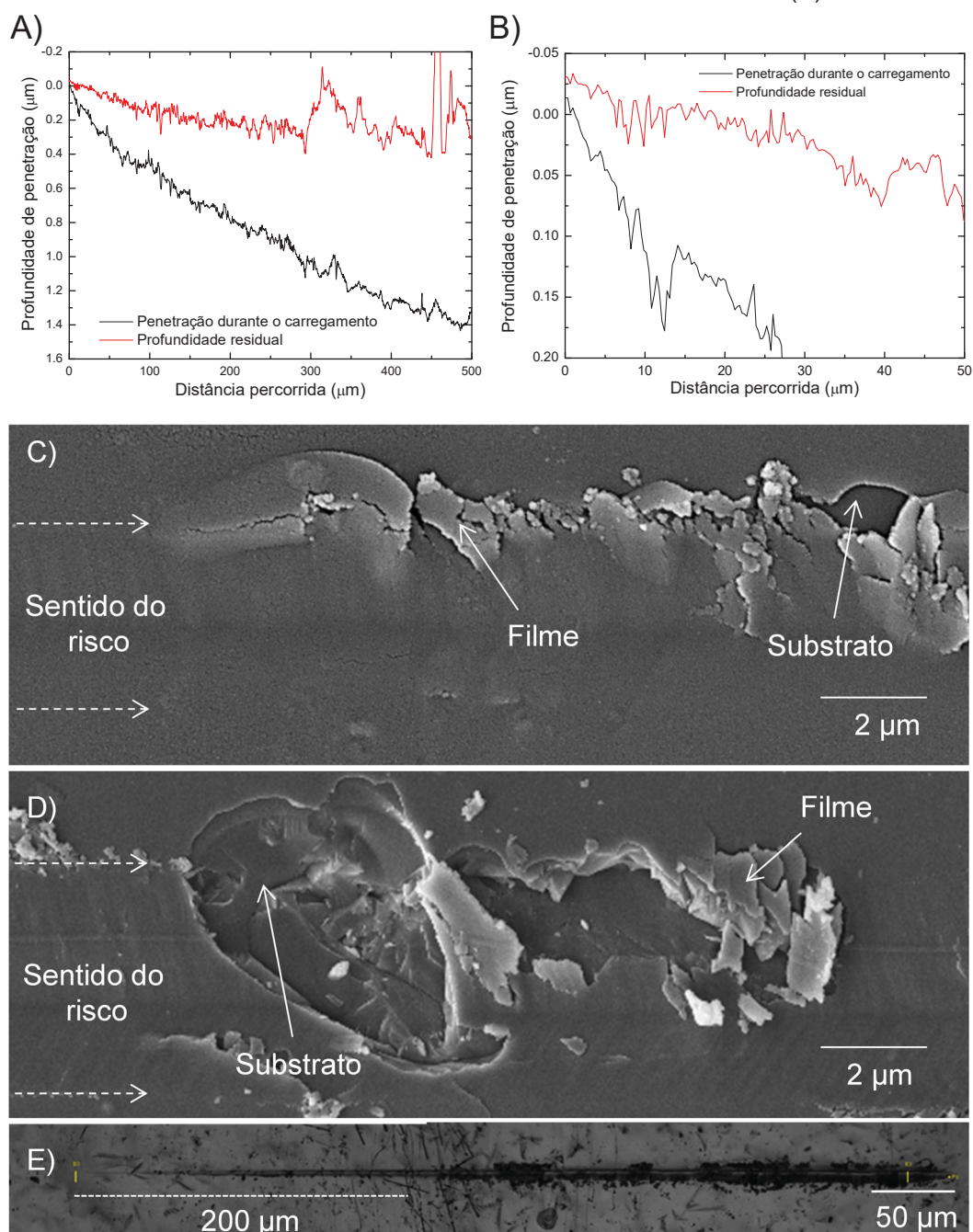
Michel Mazur (2017) depositou filmes de titânio com proporções variadas de oxigênio e argônio. Os filmes de titânio depositados com oxigênio indicaram uma maior concentração de grupos OH^- e redução das características hidrofóbicas. Comparativamente, os resultados obtidos neste trabalho corroboraram com os apresentados pelo autor. Os filmes depositados com ar atmosférico e um percentual maior de argônio apresentou uma menor concentração de hidroxilas e grupos OH^- adsorvidos no filme. A região compreendida entre 531,5 e 533,3 eV está relacionada à concentração de grupos OH^- ligados no titânio (FIGURA 54 (c)) (MICHEL MAZUR, 2017; CHEN et al., 2017). Pode-se atribuir as características de molhabilidade dos filmes de 20 s às condições de deposição e tratamento térmico utilizados neste trabalho.

6.16 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA – NANO RISCO

Os riscos realizados nas amostras de isoladores elétricos com filmes de titânio após o tratamento térmico foram avaliados pela técnica de FEG-SEM/EDS. A região de defeito no filme foi comparada diretamente com a distância do início do risco nos gráficos de profundidade de penetração por distância riscada. Os resultados qualitativos foram realizados no isolador com filme de 240 s, onde a ponta percorreu a distância de 500 μm , com profundidade de penetração de 1,4 μm a uma taxa de 0,6 mN/ μm . Os resultados de riscamento para os filmes de 240 s estão apresentados na FIGURA 55 (A–B) com as referidas imagens na FIGURA 55 (C–D). Foi possível observar que o filme apresentou um comportamento dúctil do titânio metálico.

Esse resultado foi coerente com a indicação da formação da interface metálica dos filmes com espessura superior a 180 s. Com uma distância de riscamento próximo a 100 μm foi visível o processo de amassamento e o deslocamento do filme, com a revelação de regiões do substrato

FIGURA 55 – RESULTADO DO RISCAMENTO SOBRE A SUPERFÍCIE DE FILMES DE 240 s, TRATADOS TERMICAMENTE SOBRE O ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO (DISTÂNCIA PERCORRIDA PELA PONTA (μm) X PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO (μm)) (A–B), REGIÃO PERCORRIDA PRÓXIMO A 10 μm COM DESPLACAMENTO E AMASSAMENTO DO FILME (C) E REGIÃO DE FRATURA DO FILME E SUBSTRATO CERÂMICO (D). IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA DA REGIÃO DE RISCAMENTO (E).

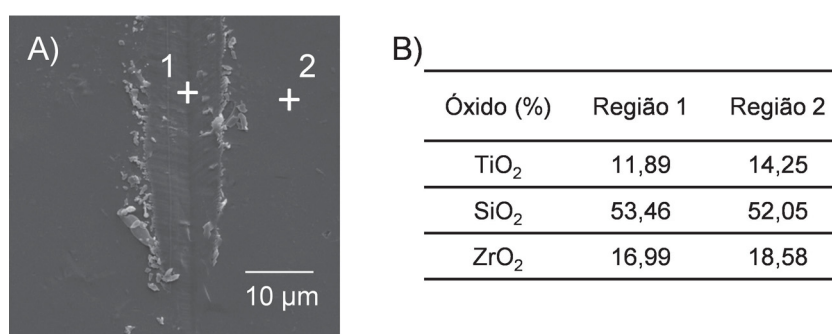


Fonte: o autor (2018).

Comparativamente, no gráfico da FIGURA 55 (B) com penetração de 0,12 μm a ponta passou do limite da espessura do filme, que é de ~ 120 nm. Na FIGURA 55 (D) foi possível visualizar a região próxima a 300 μm onde no gráfico houve um deslocamento vertical indicando uma fratura do tipo frágil.

Esse é um comportamento típico de vidros. No entanto, devido à presença de cristais de zircônia na matriz, inferiu-se que este pode ter sido o fator principal para o arrancamento do vidrado e do filme nesta região. Na FIGURA 55 (E) foi possível visualizar os resquícios de filme nas bordas do risco, possivelmente resultado do amassamento da superfície. O arrancamento total do filme no fim do risco não foi observado, esta afirmação está em acordo com as análises de EDS pontuais realizadas no vale formado pela ponta e na superfície próxima. As regiões de análise estão indicadas na FIGURA 56 (A), como (1) para região de vale e (2) para superfície, com os espectros indicados na tabela inserida na FIGURA 56 (B). Os resultados semiquantitativos dos elementos presentes indicaram que o titânio apresentou um arrancamento de, aproximadamente, 16% na região de maior penetração (FIGURA 56 (A-1)) quando comparado à superfície do filme (FIGURA 56 (A-2)).

FIGURA 56 – ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA DE FEG-SEM/EDS PARA O FILME DE 240 S TRATADO TERMICAMENTE NA REGIÃO PRÓXIMA A 500 μM DO RISCO, COM INDICAÇÃO EM (A) DA REGIÃO DO VALE FORMADO PELA PONTA (1), SUPERFÍCIE DO FILME (2) E ESPECTRO PONTUAL DE EDS DAS REGIÕES 1 E 2 (B).

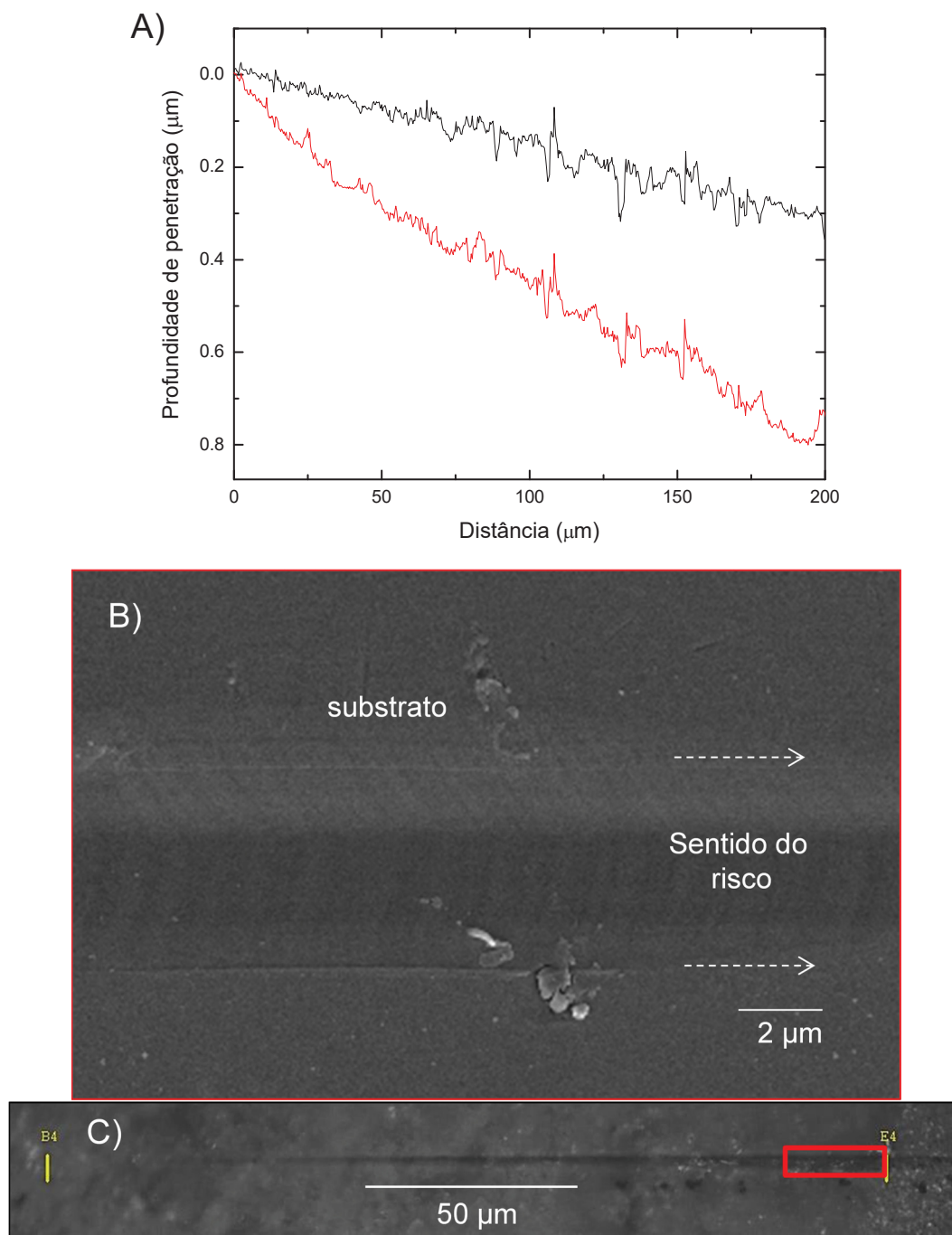


Fonte: o autor (2018).

Conforme os resultados obtidos para o filme de 240 s foi possível visualizar a ductilidade dos filmes. No entanto, observou-se que em condições de profundidade de penetração acima de 1 μm , foi arrancado o filme e danificado o substrato. Comparativamente, foi efetuado o teste apenas no isolador elétrico cerâmico para a obtenção de resultados de riscamento do vidrado (FIGURA 57 (A)). Observou-se que nas condições de até 200 μm ao fim da linha não houve regiões de arrancamento do vidrado. Esta relação foi devida à profundidade de penetração da ponta, a qual não atingiu nenhum

possível cristal de zircônia ancorada na matriz de silício, em comparação com os resultados apresentados para os filmes de 240 s.

FIGURA 57 – TESTE DE RISCAMENTO NA SUPERFÍCIE DO VIDRADO DO ISOLADOR ELÉTRICO (A) COM IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA (B) DO FINAL DO RISCO E (C) MICROSCOPIA ÓPTICA DA LINHA DE ATUAÇÃO DA PONTA.



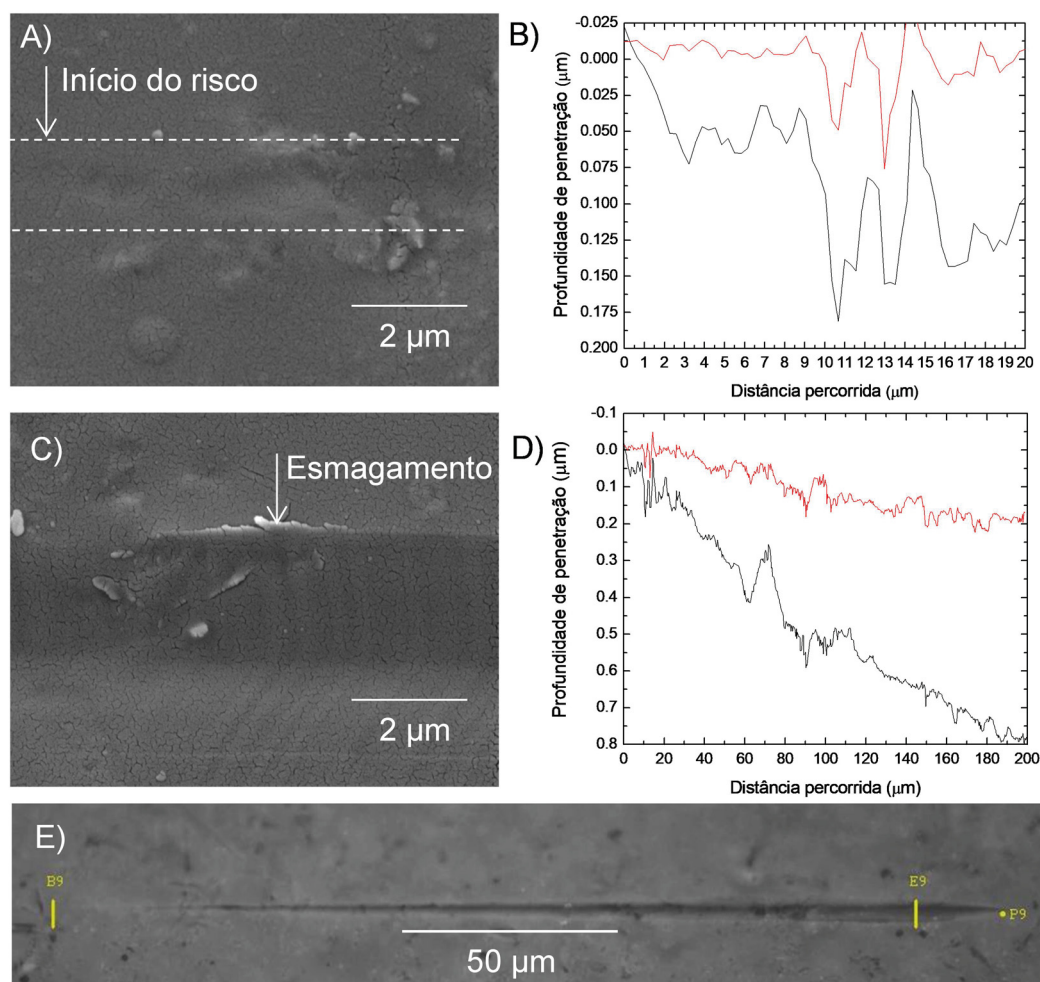
FONTE: o autor (2018).

Na FIGURA 57 (B), está apresentada a micrografia obtida da superfície do vidro. Não foi possível visualizar algum material arrancado ou quebrado

durante o processo de riscamento, apenas o esmagamento superficial, conforme a microscopia óptica obtida (FIGURA 57 (C)).

De forma qualitativa, o filme com tempo de 20 s foi avaliado com uma distância percorrida da ponta reduzida (200 μm) (FIGURA 58 (D)) e com uma menor penetração na amostra, permanecendo a força em uma taxa de 0,6 mN/ μm . O resultado do início do risco pode ser visualizado na FIGURA 58 (A), com a respectiva ampliação do gráfico (profundidade de penetração x distância percorrida) (FIGURA 58 (B)). Foi observado que o filme foi apenas esmagado juntamente com o vidro (FIGURA 58 (C-E)).

FIGURA 58 – RISCOS PROFERIDOS NO INÍCIO DOS FILMES DEPOSITADOS EM 20 s (a) COM MAGNIFICAÇÃO DO GRÁFICO NA REGIÃO DE ANÁLISE (b). REGIÃO DE ESMAGAMENTO DO FILME E DO SUBSTRATO EM REGIÃO PRÓXIMA A 160 μm .



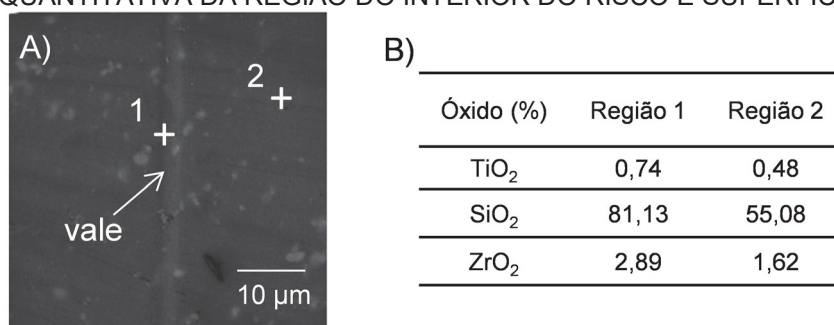
FONTE: o autor (2018).

Os resultados de FEG-SEM/EDS, para o filme de 20 s na região do risco podem ser visualizados na FIGURA 59. A região de análise foi próxima ao

final do risco (FIGURA 59 (A)). Na FIGURA 59 (B) são indicados os resultados de análise semi quantitativo, pontual, onde: indicação 1, região do vale do risco, com percentual de óxido de titânio de 0,74%, e região 2, região superficial com um percentual de 0,48%. Conforme os resultados de mapeamento por EDS, o percentual de titânio no filme de 20 s foi de aproximadamente 0,80%. A redução do titânio na região de superfície indicou que a análise foi realizada em uma região de retração do filme após o tratamento térmico.

Assim, mesmo sendo uma análise semiquantitativa e, em muitos casos, qualitativa, pelos resultados obtidos por FEG-SEM/EDS pode-se verificar a tendência comentada sobre os teores de óxido de titânio nas amostras.

FIGURA 59 – ANÁLISE DE EDS NA REGIÃO DO RISCAMENTO (A) COM INDICAÇÃO SEMIQUANTITATIVA DA REGIÃO DO INTERIOR DO RISCO E SUPERFÍCIE (B).



FONTE: o autor (2018).

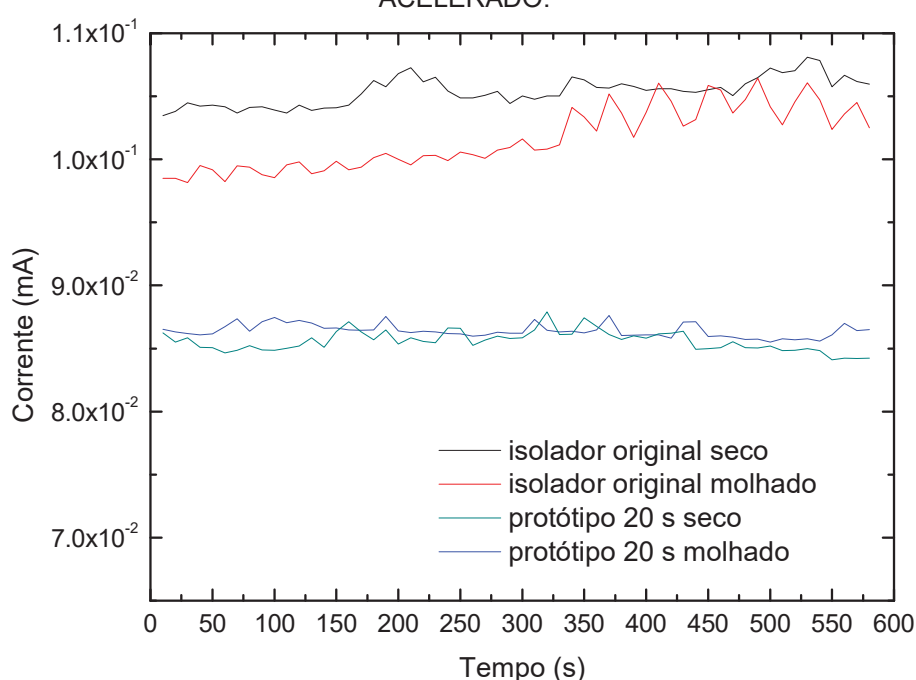
6.17 AVALIAÇÃO DA CORRENTE DE FUGA EM LABORATÓRIO

Os resultados apresentados para a hidrofobicidade e as características elétricas para os filmes com tempo de deposição de 20 s foram aplicados a isoladores cerâmicos comerciais e testados em laboratório. O tempo de 20 s foi selecionado devido às características físico-químicas apresentadas no capítulo 6.11 e nos resultados subsequentes de morfologia e aderência.

A corrente de fuga antes (seco) e após a exposição (úmido) a intempéries (névoa salina) para os protótipos desenvolvidos estão mostrados na FIGURA 60. O isolador com filme com espessura nanométrica com e sem exposição às intempéries em câmaras e ambientes de maior concentração de

sais, mostrou valores de corrente de fuga mais baixos ao longo do tempo, quando comparado com o isolador sem deposição (independentemente da exposição a névoa salina). Os resultados indicaram que a hidrofobicidade obtida pela deposição de filmes nanométricos de titânio contribuiu para a minimização da corrente de fuga na superfície do isolador. Esta evidência foi destacada quando comparados os resultados obtidos para as amostras úmidas. Na condição seco e de exposição à névoa salina artificial, o isolador com deposição mostrou uma redução desta de, aproximadamente, 20% em relação ao isolador sem deposição. Esse percentual é considerado significativo para as redes elétricas de alta e média tensão (CASTANÕ et al., 2014). A variação na comparação da corrente de fuga entre os isoladores antes e depois da exposição à intempérie artificial foi mais tênue para o isolador com o filme fino.

FIGURA 60 – CORRENTE DE FUGA MÁXIMA OBTIDA EM UM ISOLADOR COMERCIAL ORIGINAL ANTES E APÓS O ENVELHECIMENTO ACELERADO E NO ISOLADOR COM DEPOSIÇÃO DE FILME DE TITÂNIO POR 20 s ANTES E DEPOIS DO ENVELHECIMENTO ACELERADO.



FONTE: o autor (2015).

Este resultado foi atribuído ao fato de que, mesmo quando exposto a um ambiente que poderia favorecer a condução elétrica na superfície, o isolador modificado apresentou valores de corrente mais baixas e o filme

formado apresentou uma hidrofobicidade suficiente para promover esse efeito e repelir as partículas salinas da sua superfície.

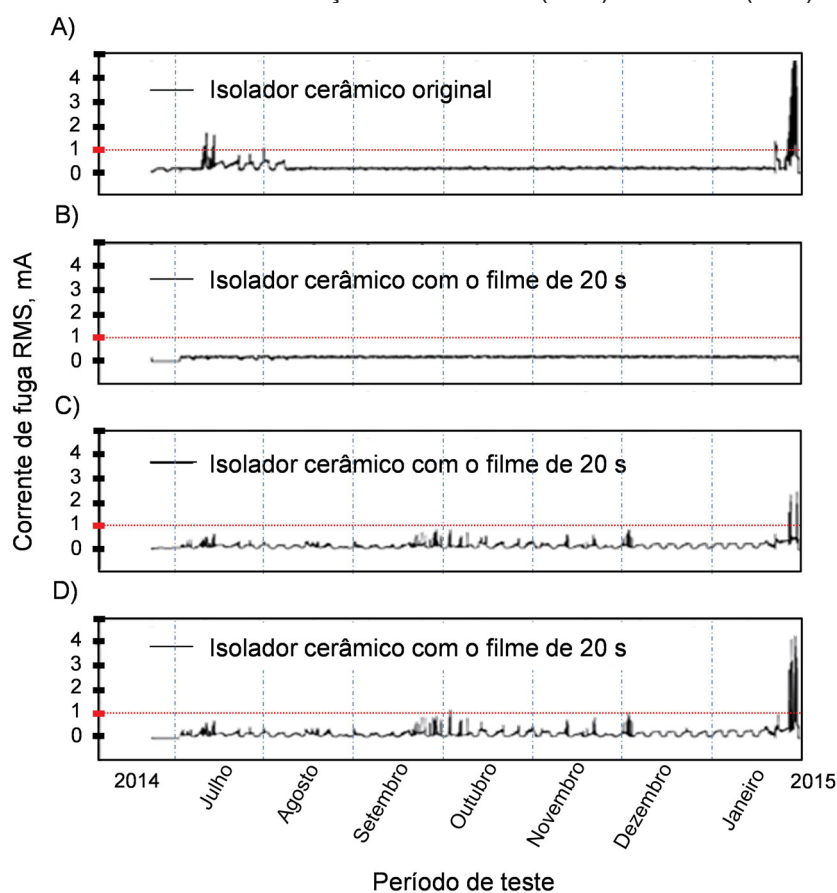
6.18 AVALIAÇÃO DA CORRENTE DE FUGA *IN SITU*

Os isoladores com as deposições e sem os filmes foram colocados em testes em campo, onde as taxas de sulfatação de Pituba foram expressas na ordem de $\text{SO}_2 = (25 \pm 15) \text{ mg}/(\text{m}^2 \times \text{dia})$ e de cloreto, expressas em $\text{Cl}^- = (89 \pm 119) \text{ mg}/(\text{m}^2 \times \text{dia})$. De Sauipe $\text{SO}_2 = (14 \pm 9) \text{ mg}/(\text{m}^2 \times \text{dia})$ e $\text{Cl}^- = (138 \pm 139) \text{ mg}/(\text{m}^2 \times \text{dia})$ (PORTELLA et al., 2015). As localizações dos isoladores foram classificadas como regiões em média a alta agressividade ambiental, C_3 a C_4 (ver Tabela 1), respectivamente, devido à proximidade da região costeira.

A medida da máxima corrente de fuga RMS dos isoladores sem e com filme de 20 s de deposição de óxido de titânio, após o tratamento térmico, mostraram reduzida amplitude da corrente de fuga em todos os casos analisados (FIGURA 61). Os resultados foram apresentados a partir de uma amostragem global das análises. Dos sete protótipos avaliados na estação Pituba e em Sauipe, em apenas dois foram verificados picos de corrente em relação ao tempo de exposição e em função das condições climáticas, sendo que tal fato foi atribuído a uma deficiência no processo de deposição do filme no DMAV, com camadas não homogêneas nas superfícies das saias dos isoladores. Outro fato relacionado às características de deposição dos filmes aplicados nos protótipos foi atribuído ao efeito de deposição em ângulo o qual pode alterar as características morfológicas dos filmes (PEDROSA et al., 2017). Os filmes depositados de forma direcional são paralelos ao alvo. No entanto, quando a deposição é feita no isolador elétrico tipo pino houve ângulos da superfície cerâmica acima de 90° em relação ao alvo. As amostras de isoladores sem a cobertura do filme fino foram desligadas automaticamente dos sistemas de medidas das duas estações, após cerca de 1 mês e meio de exposição de Pituba (FIGURA 61(A)) e de 3 dias na Costa do Sauipe (maior agressividade por íons cloreto pela sua proximidade à zona de arrebentação das marés), por apresentar amplitudes acima do grau de segurança estabelecido no sistema de aquisição, com surtos superiores a 1 mA RMS. A amplitude máxima foi delineada em vermelho na FIGURA 61 para todos os

casos. Para a amostra em FIGURA 61(B), não houve o ligamento do sistema devido a um problema de aquisição dos dados. A intensidade dos distúrbios elétricos causados foi elevada e provocou vários desligamentos do sistema, dificultando as comparações entre os protótipos. No final do mês de janeiro, após a tentativa de ligar o sistema, surtos de corrente acima do valor de segurança foram registrados. Foram constatadas correntes de fuga RMS da ordem de 5 mA, em Sauípe, nos isoladores sem cobertura e em um dos isoladores com cobertura de titânio (FIGURA 61(D)). Para esta amostra testada, foi observada uma corrente de fuga RMS máxima próxima a 4 mA RMS, indicando condições extremas de intemperismo. Foram obtidas variações de corrente de fuga RMS para os protótipos no período aferido entre julho de 2014 e novembro de 2014, sem desligamentos e em condições adversas de chuva, umidade do ar e diferentes velocidades de vento (FIGURA 61 (C-D)) (INMET (2014 – 2015)).

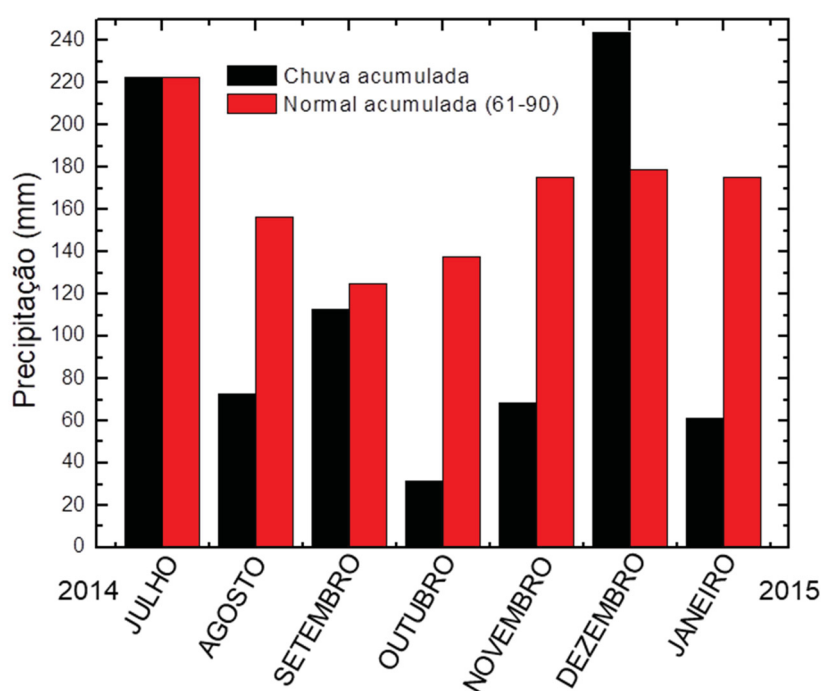
FIGURA 61 – CORRENTE DE FUGA VERSUS TEMPO DE EXPOSIÇÃO NO MEIO AMBIENTE DE ISOLADORES DE CERÂMICA SEM E COM FILME DE TITÂNIO 20 s, INSTALADOS NA ESTAÇÃO DE PITUBA (A–C) e SAUIPE (B–D).



FONTE: PORTELLA, 2015.

Comparativamente, foram obtidos os dados de precipitações na região no período de testes no Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2014 – 2015). Os resultados apresentados na FIGURA 62 foram referentes às chuvas que ocorreram (em vermelho) e a normal acumulada no período de obtenção do clima na região (em preto), que compreende a sazonalidade em 30 anos de coleta de dados (INMET, 2016).

FIGURA 62 – RESULTADOS DE PRECIPITAÇÕES NA REGIÃO PRÓXIMA A PITUBA. EM PRETO A CHUVA ACUMULADA PELO MÊS E EM VERMELHO A NORMAL ACUMULADA NO PERÍODO DE 1961 A 1990.



FONTE: Adaptado de INMET, 2014 – 2015.

Em condição inicial de instalação, os isoladores elétricos apresentaram corrente de fuga menor do que 0,3 mA RMS. Após, aproximadamente, oito dias de início de testes, os picos de corrente de fuga registrados para o isolador original ultrapassaram o limite de 1 mA RMS em diversas ocasiões. Nestas condições, foram registradas chuvas de 200 mm/mês, segundo maior volume no período, com uma umidade relativa do ar entre 70 e 96% (INMET, 2014 – 2015). Em agosto foi observado que houve a redução das precipitações na região, em média 70 mm. Este fator pode ter contribuído para o aumento na quantidade de picos de corrente acima da média, ocasionando o desligamento do dispositivo de segurança do sistema do isolador original. No final do mês de

setembro foi observada uma redução de precipitação no período para 110 mm. No início de outubro e em novembro, uma sazonalidade na distribuição de picos intensos de corrente de fuga foi observada, de 100 a 600 mA RMS, indicando um possível aumento na concentração de contaminantes ou ciclos de umidade na superfície dos isoladores (FAUZIAH et al., 2017). No começo do mês de dezembro, onde ocorreram os maiores índices de precipitação (243 mm) foi possível verificar uma redução de 600 mA RMS nos protótipos. Este resultado indicou que a superfície do isolador elétrico limpou superficialmente os contaminantes depositados durante e após o período de chuva. Em janeiro foi constatada uma redução nas precipitações, em média 60 mm, a qual corroborou para o aumento de picos de corrente de fuga acima da estipulada no sistema de aquisição de dados.

Ao longo do tempo de exposição foi percebido que todos os dispositivos com superfície modificada por plasma com deposição de filmes finos de óxido de titânio continuaram apresentando valores de corrente de fuga RMS inferiores aos dos isoladores sem revestimento e, principalmente, sem desligamentos ocasionados pela máxima corrente de fuga RMS. Desta forma, a camada nanométrica depositada foi considerada como uma solução viável para a extensão da vida útil destes dispositivos em regiões de maior agressividade ambiental.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os objetivos propostos pode-se inferir que o desenvolvimento dos dispositivos rotacional e “shutter” possibilitaram a deposição dos filmes finos de forma homogênea sobre a superfície de isoladores elétricos comerciais do tipo pino, corpos de prova de cerâmicas e lamínulas para microscopia.

Com os resultados obtidos da variação do tempo de deposição dos filmes em corpos de prova de isoladores elétricos comerciais e em lamínulas para microscopia permitiu-se concluir que:

- ✓ a taxa de deposição média nas condições propostas (pressão de trabalho $3 \cdot 10^{-3}$ mbar; ciclo de trabalho 50%; corrente 1,26 APk; 535 VPK; potência de 0,7 kWPK e frequência de pulso de 20 kHz) foi de 0,47 nm/s para os filmes avaliados na seção transversal por microscopia eletrônica por efeito de campo. Também foi possível obter informações morfológicas que indicaram o total recobrimento das amostras com filme de titânio metálico, mesmo em tempos bastante reduzidos, a exemplo o de 10 s. Como consequência da redução de espessuras e com o processo de tratamento térmico foi possibilitada a alteração das características de resistividade de folha dos filmes em contribuição para a seleção do melhor parâmetro de deposição e tratamento térmico, os quais podem estar relacionados:
 - a morfologia de retração ao longo da superfície do filme após o tratamento térmico para os filmes até 60 s;
 - ao aumento da resistividade pela redução da espessura dos filmes até 60 s;
 - a alteração da cor dos filmes (CIE $L^*a^*b^*$) e aumento da transmissão indicando que tempos de deposição de 10 a 30 s os filmes são transparentes;
 - às características semicondutoras com análise do band gap óptico para os filmes avaliados até 60 s ($\sim 3,2$ eV);
 - ao aumento da molhabilidade pelo método da gota sésil, indicando ângulos de contato superiores a 70° ;

- ao incremento na classe de molhabilidade (CM) para todos os filmes em acordo com a norma IEC 62073, método C, com características hidrofóbicas com CM1 e CM2 para ângulos de inclinação acima de 15°;
- à formação de nano rugosidade para para todos os filmes depositados e tratados termicamente. Comparativamente não foram observados os efeitos da rugosidade na molhabilidade superficial;
- à melhora na aderência dos filmes em todos os casos em isoladores elétricos após o tratamento térmico, com a classificação de aderência (5B), ou seja, sem deslocamento dos filmes;
- à ductilidade para o vidro e para os filmes depositados e tratados termicamente de 20 e 240 s, com a utilização da técnica de riscamento com nano indentação instrumentada. Essa ductilidade foi observada nas características de amassamento dos filmes juntamente com o vidro na condição de análise proposta.
- a uma possível total oxidação dos filmes para tempos de até 60 s. Para filmes com tempo superior foi verificado a formação do óxido de titânio superficial com a permanência da fase formada após a deposição sem tratamento térmico.
- à interação química com o vidro do isolador elétrico comercial após a deposição e processamento térmico. Essa afinidade química foi observada com a técnica de espectroscopia Raman.
- à formação do dióxido de titânio estequiométrico com a redução da adsorção de grupos OH⁻ nas primeiras camadas atômicas. Estes resultados corroboraram com a literatura indicando que a presença do filme foi o fator principal no incremento do ângulo de contato.

As avaliações em laboratório e *in situ* da corrente de fuga em isoladores elétricos com o revestimento de 20 s e tratado termicamente com indicaram resultados de:

- redução de 20% na corrente de fuga quando comparado com o isolador elétrico cerâmico sem revestimento.
- incidência de picos de corrente de fuga próximos de 0,2 a 2 mA (RMS) em protótipos instalados em Pituba e Costa do Sauipe, enquanto os originais apresentaram picos acima de 1,5 a 5 mA (RMS) com desligamentos não programados.
- uma possível limpeza superficial dos isoladores protótipos em períodos de ocorrência de maior precipitação, com médias acima de 230 mm no período analisado.

8 CONCLUSÕES

Em acordo com o objetivo proposto, foi possível a deposição e o desenvolvimento de filmes finos de nano material à base de titânio pela técnica PMS. As suas características foram avaliadas com técnicas analíticas para a obtenção do melhor parâmetro de processo. Pelos resultados obtidos pode-se inferir que as deposições com tempos de 20 s com posterior tratamento térmico a 400 °C foram ideais para seu emprego em isoladores elétricos cerâmicos comerciais. Em condições de precipitação foi constatada a redução de surtos de corrente de fuga, indicando a possível limpeza da sua superfície. Sua aplicação e desempenho em protótipos foram favoráveis em testes laboratoriais e em seu uso em ambientes externos de elevada agressividade ambiental.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Depositar filmes com atmosfera reativa com diferentes proporções de Ar e O₂ em isoladores elétricos e em outros substratos buscando outras aplicações para os filmes.
- Avaliar as características da deposição dos filmes com diferentes angulações no isolador elétrico cerâmico e em outros substratos.
- Verificar as transformações de fases *in situ* dos filmes depositados com temperaturas e tempos maiores de deposição com dispositivo térmico instalado no difratômetro raios X.
- Depositar filmes em superfície aquecida em laboratório nas mesmas condições utilizadas neste trabalho, verificar a aplicabilidade da técnica de plasma magnetron sputtering na produção do isolador elétrico, enquanto resfriamento em escala industrial.
- Testar outras fontes de plasma, incluído RF, em utilizando magnetron e CVD e testar outros precursores de titânio.
- Verificar as características de molhabilidade dos isoladores que permaneceram instalados utilizando o método C, do borrifador.

REFERÊNCIAS

ABNT IEC/TR 60815:2005. **Guia para seleção de isoladores sob condições de poluição**. 2005 – 2008.

ABNT IEC 62073:2010. **Guia de medição da hidrofobicidade nas superfícies de isoladores**, 2010.

ABNT NBR 15122:2013 – **Isoladores para linhas aéreas — Isoladores compostos tipo suspensão e tipo ancoragem, para sistemas em corrente alternada com tensões nominais acima de 1 000 V — Definições, métodos de ensaio e critério de aceitação**, 2013.

ADAMSON, A. V. **Physical chemistry of surface**. Wiley, 1990.

ALVES-JÚNIOR, C. **Nitreção a plasma - Fundamentos e Aplicações**. EDUFRN. Natal: p. 84-85, 2001.

ANDERS, A. Plasma and ion sources in large area coatings: A review. **Surface and coatings technology**, v. 200, p. 1893-1906, 2005.

ANDERS, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. **Thin Solid Films**. v. 518, p. 4087-4090, 2010.

ANDERS, A. A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). **Surface and Coatings Technology**. v. 257, p. 308-325, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **Standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement**. ASTM D7334 – 08, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **Standard test methods for measuring adhesion by tape test**. ASTM D3359-09, 2010.

ASTINCHAP B MORADIAN R GHOLAMI K. Effect of sputtering power on optical properties of prepared TiO₂ thin films by thermal oxidation of sputtered Ti layers. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 63, p. 169-175, 2017.

BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Raman spectra of titanium dioxide. **Journal of solid state chemistry**. v. 42, p. 276-282, 1982.

BERRY, R. W., HALL, P. M.; HARRIS, M. T. **Thin film technology**. Princeton. London. Van Nostrand. 706, 1968.

BISHOP, C. **Planar magnetron sputtering - source design and operation. Vacuum Deposition onto Webs, Films, and Foils**. William Andrew Publishing, 2007

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. J. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**. v. 56, p. 1-108, 2011.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. São José dos Campos, 2003.

BOGAERTS, A. NEYTS, E.; GIJBELS, R.; MULLEN, J. V. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. v. 57, p. 609–658, 2002.

BOULOS, M. I. Thermal plasma processing. **IEEE Transactions on Plasma Science**. v.1, p. 1078-1089, 1991.

BOUDISSA, R.; BAYADI, A.; BAERSCH, R. Effect of pollution distribution class on insulators flashover under AC voltage. **Electric Power Systems Research**. v. 3, p. 176 – 182, 2013.

BRAGANÇA, S.; BERGMANN, C.; HÜBNER, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 26, p. 3761-3768, 2006.

BRAITHWAITE, N. S. Introduction to gas discharges. **Plasma Sources Sci. Technol.** v.9, p. 517-527, 2000.

BRAÜER, G.; SZYSZKA, B.; VERGÖHL, M.; BANDORF, R. Magnetron sputtering – milestones of 30 years. **Vacuum**. v. 84, p.1354-1359, 2010.

BUNSHAH, R.F. Handbook of hard coatings. **Materials Science**. 1ª edição, p. 4-73, 2001.

CANTÃO, M. P.; HENKE, S. L. **Algumas aplicações de microscopia eletrônica de varredura em materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos**. Anais do V Seminário de Materiais do Setor Elétrico. Curitiba, 1996.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**. v. 40, p. 546-551. 1944.

CASTANÕ, J. G.; VELILLA, E.; CORREA, L.; GÓMEZ, M.; ECHEVERRÍA, F.; Ceramic insulators coated with titanium dioxide films: properties and self-cleaning performance. **Electric power systems research**. v. 116, p. 182-186, 2014.

CEN, X.; ZHANG, X.; THRON, A. M.; BENTHEM. Agglomeration and long-range edge retraction for Au/Ni bilayer films during thermal annealing. **Acta materialia**. v.119, p. 167-176, 2016.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. New York: Wiley, 1980.

CHEN, Q.; LIU, Q.; HUBERT, J.; HUANG, W.; BAERT, K.; WALLAERT, G.; TERRY, H.; OGLETREE, M-P, D.; RENIERS, F. Deposition of photocatalytic anatase titanium dioxide films by atmospheric dielectric barrier discharge **Surface and Coatings Technology**. v. 310, p. 173-179, 2017

CHEN, X.; MAO, S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**. v. 38, p. 2891–2959, 2007.

CHENG, F.; CHANG, Y. **Lecture notes on principles of plasma discharges and materials processing**. 1ª edição, Plenum/Kluwer Publishers. Los Angeles, 2002.

COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE. Acesso em 20 de julho de 2016, disponível em: <http://www.cie.co.at/publications/colorimetry-part-4-cie-1976-lab-colour-space>.

CONRADS, H., SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**. v. 9, p. 441-454, 2000.

CONTRERAS, J.E.; RODRÍGUEZ, E.A. Nanostructured insulators – A review of nanotechnology concepts for outdoor ceramic insulators. **Ceramics International**. in press, 2017.

CORMIER, P.A.; BALHAMRI, A.; THOMANN, A-L.; DUSSART, R.; SEMMAR, N.; LECAS, T.; SNYDERS, R.; KONSTANTINIDIS, S.; Titanium oxide thin film growth by magnetron sputtering: Total energy flux and its relationship with the phase constitution. **Surface and Coatings Technology**. v. 254, p. 291–297, 2014.

CORREA, R. U.; PRETTE, A. L. G.; ALARCON, O. E.; FREDEL, M. C. **Esmaltes Semicondutores a Base de SnO₂ para uso em Isoladores Elétricos de Alta Tensão**. Acessado em 05/02/2017. CITENEL 2007. DISPONÍVEL EM: <http://www2.aneel.gov.br/biblioteca/citenel2007/pdf/it104.pdf>

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. ADDISON-WESLEY PUBLISHING INC. p. 87-91, 1978.

DANTAS, S. R. A.; VITTORINO, F.; LOH, K. The effectiveness of TiO₂ additions to mortar to maintain initial conditions in terms of its reflectance to solar radiation. **Ambiente Construído**. v. 17, p. 39-56, 2017.

DAVE, V.; GUPTA, H. O.; CHANDRA R. Investigation Of Hydrophobic And Optical Properties Of HfO₂ Coating On Ceramic Insulator. **IEEE, International Conferene On The Properties And Applications Of Dieletric Materials**, p. 1-4, 2013.

DAVE, V.; GUPTA, H. O.; CHANDRA R. Nanoestructure hydrophobic DC sputtered Inorganic Oxide Coatings Outdoor Glass Insulators. **Applied Surface Science**. v. 295, p. 231-239, 2014.

DHARMA, J.; PISAL, A.; PERKIN ELMER. Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer. **Application note**. p. 1-4, 2017.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**. v. 48, p. 53–229, 2003.

EARL, D. A.; CLARCK, D. E. Efeitos da composição da frita sobre o desenvolvimento da cor em esmaltes de monoporosa com zircônio-vanádio. **Cerâmica Industrial**. v. 6, p. 43 – 49, 2001.

FAGUNDES, R.F.; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; LY, M.; JIMENO, J.C.; SERRANO, J.R.G. Comparação de filmes antirreflexo de tio₂ depositados por diferentes técnicas para células solares de silício. **Revista brasileira de energia solar**. v. 6, p. 27 – 36, 2015.

FAUZIAH, D.; ALFIADI, H.; RACHMAWAT.; SUWARNO. The effect of coatings os leakage current characteristic of coast field aged ceramic insulator. **4th International Conference on Electrical Engineering, Computer Science and Informatics (EECSI)**. p. 19-21, 2017.

FENG, X.; WANG, X.; CHEN, X.; YUE, Y. Thermo-physical properties of thin films composed of anatase TiO₂ nanofibers. **Acta Materialia**. v. 59, p. 1934-1944, 2011.

FONTANELLA, C. A., OLIVEIRA, A. N.; HOTZA, D. Recobrimentos Poliméricos Hidrofóbicos sobre Isoladores Elétricos de Porcelana. **Matéria**. v. 13, p. 624-635, 2008.

FOWKES, F. M. Determination of interfacial tensions, contact angle, and dispersion forces is surfaces by assuming additively of intermolecular interactions in surface. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 66, p. 382, 1962.

FREITAS, D.; FERREIRA, T. R.; COSTA, T. H. C.; FEITOR, M. C.BEZERRA, C. M.; ALVES JR, C. Tratamento em plasma de tecido 100% aramida para análise de molhabilidade. **Revista brasileira de aplicação de vácuo**. v. 25, p. 215 – 218, 2006.

FRANCO, C. S.; MANTOVANI, V.A.; FÁVERO M.; MORALES J.; HASEGAWA H. L. Caracterização dos isoladores elétricos cerâmicos descartados pelas redes de distribuição de eletricidade e comparação com produtos similares sem uso. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. p. 643 – 650, 2010.

GENÇOĞLU, M. T.; CEBECI, M. The pollution flashover on high voltage insulators. **Electric power systems research**, v. 78, p. 1914-1921, 2008.

GERMER ISOLADORES ELÉTRICOS. Disponível em catálogo 2015: Acessado em 05/02/2017. <http://www.germerisoladores.com.br/lmgs/Germer-Catalogo-2015.pdf>.

GOOGLE. Google Maps. Nota: localização dos protótipos de teste instalados em Pituba e costa do Sauipe. Disponível em: <<https://maps.google.com.br/>>. Acesso em: 08 de fevereiro de 2018.

HUANG, B.; FAN, C.; PAN, C.; ZHENG, A.; MA, X.; LI, Y.; ZHANG, J.; SUN, Y. Synthesis and catalytic oxidation property of titanium-zirconium mixed oxide microsphere as well as titanium oxide microtube. **Powder technology**. v. 315 p. 258-269, 2017.

HUDIS, M. Study of ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**. v. 44, p. 1489-1496, 1973.

INMET. Acesso em 12 de junho de 2017. Instituto nacional de meteorologia . Disponível em: www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=tempo/graficos

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. **American Ceramic Society**. v. 83, p. 3121 – 3127, 2000.

KELLY, P.J.; ABU-ZEID, O.A.; ARNELL, R.D.; TONG, J. The deposition of aluminium oxide coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**. v. 86-87, p. 28-32, 1996.

KELLY, P.; ARNELL, R. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**. v. 56, p. 159-172, 2000.

KIM, M.; RIM, Y. H.; SONG, C. H.; KO, J-H.; JEONG, M. Y.; YANG, Y. S. Influence of heat treatment for electrical response and a Raman spectroscopic investigation in CaO single bond TiO₂ single bond xSiO₂ glasses. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 693, p. 760-766, 2017.

KOCH, K.; BARTHLOTT, W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. **Philosophical Transactions of the Royal Society**. v. 367, p. 1487-1509, 2009.

LEE, H., SONG, M. Y., JURNG, J., PARK, Y-K. The synthesis and coatings process of TiO₂ nanoparticles using CVD process. **Powder Technology**. v. 214, p. 64-68, 2011.

LIN, C. P.; CHEN, H.; NAKARUK, A.; KOSHY, P.; SORRELL, C. C. Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films. **Energy Procedia**. v. 34, p. 627 – 636, 2013.

LIN, H.; HUANG, C.P.; LI, W.; NI, C.; ISMAT SHAH, S.; YAO-HSUAN, T. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Applied catalysis B: Environmental**. v. 68, p. 1-11, 2006.

LIU, F.; WAN, W.; ZHOU, W.; LI, H.; QIU, Z.; SHEN, J. A facile route for wettability regulation by modifying the submicron/nanoescale physical topography of porous films. **Surface and coatings technology**. v. 321, p 60-96, 2017.

LIEBERMAN, M.; LICHTENBERG, A. Principles of plasma discharge and materials processing. 2ª edição, John Wiley & Sons, 1994.

MA, M.; HILL, R. M. Superhydrophobic surfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 11, p. 193-202, 2006.

MAMEDE FILHO, J. **Manual de equipamentos elétricos**. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MARMUR, A. Solid-Surface Characterization by Wetting. The Annual Review of **Materials Research**. v. 39, p. 473-489, 2009.

MATSON, D. W.; SHARMA, K.; PHILPOTTS, J. A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. a raman spectroscopic investigation. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 58, p. 323-352, 1983.

MAZUR, M. M. **Desenvolvimento de filmes hidrofóbicos por plasma CC pulsado para isoladores elétricos de porcelana**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná. p. 88, 2014.

MAZUR, M. Analysis of the properties of functional titanium dioxide thin films deposited by pulsed DC magnetron sputtering with various O₂:Ar ratios. **Optical Materials**. v. 69, p. 96-104, 2017.

MCAFEE, R.D.; HEATON, R.D.; KING, J.M.; FALSTER, A.U. A study of biological contaminants on high voltage porcelain insulators, I. **Electric Power Systems Research**. v. 42, p. 35-39, 1997.

METEL, A.; VOLOSOVA, M.; GRIGORIEV, S.; MELNIK, Y. Products pre-treatment and beam-assisted deposition of magnetron sputtered coatings using a closed cylindrical grid inside a planetary rotation system. **Surface and Coatings Technology**. v. 325, p. 327-332, 2017.

MICIUKIEWICZ, J.; MANG, T.; KNÖZINGER, H. Raman spectroscopy characterization of molybdena supported on titania-zirconia mixed oxide. **Applied Catalysis A: General**. v. 122, p, 151-159, 1995.

MILLER, M.; WANG, J. Coupled effects of deposition and annealing temperatures on optical, electrical and mechanical properties of titanium oxide thin films. **Vacuum**. v. 120, p, 155-161, 2015.

MOHAMMED, EL-S.; ANIS, H. Risk assessment of desert pollution on composite high voltage insulators. **Journal Of Advanced Research**. v. 5, p. 569-576, 2014.

MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review. **Thin Solid Films**. v. 579, p. 174-198, 2015.

MUKHERJEE, S.K.; NEBATTI, A.; MOHTASCHAM, F.; SCHIPPOREIT, S.; NOTTHOFF, C.; MERGEL, D. Influence of thickness on the structural properties of radio-frequency and direct-current magnetron sputtered TiO₂ anatase thin films. **Thin Solid Films**. v. 558, p. 443-448, 2014.

MUSIL, J.; BAROCH, P. High-rate pulsed reactive magnetron sputtering of oxide nanocomposite coatings. **Vacuum**. v. 87, p. 96-102, 2013.

NAITO, K. The Insulator Industry in Japan. **IEEE Electrical Insulation Magazine**. v. 9, p. 7-14, 1993.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de tio₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering dc**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

PEDROSA, P.; FERREIRA, A.; COTE, J-M.; MARTIN, N.; YAZDI, M. A. P.; BILLARD, A.; LANCEROS-MENDES, S.; VAZ, F. Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy on nanostructured titanium films. **Applied Surface Science**. v. 420, p. 681-690. 2017.

PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P.; CANTÃO, M. P.; CARON, L. P.; BARON, E. Caracterização de Materiais Empregados em Isoladores tipo Pedestal utilizados na COPEL desde 1980. **Anais do V Seminário de Materiais do Setor Elétrico (2)**. Curitiba, p. 443, 1996.

PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P.; CANTÃO, M. P.; CARON, L. E.; BARON, E. Caracterização de Materiais empregados em Isoladores do tipo Pedestal. **Eletricidade Moderna**. v. 277, p. 227-322, 1997.

PORTELLA, K. F.; PIAZZA, F.; CABUSSÚ, M. S.; INONE, P. C.; CERQUEIRA, D. P.; CHAVES, C. S. **Estudo dos efeitos da poluição atmosférica em isoladores de distribuição e métodos alternativos para minimizá-los**. Curitiba: Relatório Final de Projeto LACTEC/COELBA, 2007.

PORTELLA, K. F.; PIAZZA, F.; CABUSSÚ, M. S.; INONE, RIBEIRO Jr, S.; CABUSSÚ, M. S.; CERQUEIRA, D. P.; CHAVES, C. S. S. EFEITOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA (LITORÂNEA E INDUSTRIAL) EM ISOLADORES DA REDE ELÉTRICA DA REGIÃO METROPOLITANA DE SALVADOR. **Química Nova**. v. 31, p. 340-348, 2008.

PORTELLA, KLEBER F.; PIANARO, SIDNEI ANTONIO; SILVA, J. M. DA; BRAGANÇA, MARIANA O.G.P.; INONE, P.C.; MELO, J. S. de; CERQUEIRA, D.P.; MENGARDA, P.; MAZUR, M. M.. CNPq _ Produtividade em Pesquisa_305718/2011-8 - **Desenvolvimento de revestimentos nanométricos antiaderentes para isoladores de porcelana de redes de**

distribuição de energia (RDs) e de transmissão de energia elétrica. (Relatório de pesquisa), 2015.

PORTELLA K. F.; MENGARDA, P.; BRAGANÇA, M. d'O. G. P. RIBEIRO Jr, S.; MELO, J, S.; CERQUEIRA, D, P.; PIANARO, S. A.; MAZUR, M. M. Nanostructured Titanium Film Deposited by Pulsed Plasma Magnetron sputtering (Pdms) on a High Voltage Ceramic Insulator for Outdoor Use. **Materials Research**. v. 18, p. 853-859, 2015.

QUINTAS, A.; CAURANT, D.; MAJÉRUS, O.; LOISEAU, P.; CHARPENTIER, T.; DUSSOSSOY, J-L. ZrO₂ addition in soda-lime alumino borosilicate glasses containing rare earths: Impact on the network structure. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 714, p. 47-62, 2017.

RAFIZADEH, S. Investigation of structural and optical properties of uhv deposited titanium thin films under thermal oxidation. **Optik**. v. 124, p. 4994-4998, 2013.

RAMALLA, I.; RAJEEV K GUPTA, R. K.; BANSAL, K. Effect on superhydrophobic surfaces on electrical porcelain insulator, improved technique at polluted areas for longer life and reliability. **International Journal of Engineering & Technology**. v. 4, p. 509-519, 2015.

RANI, D. J.; KUMAR, A. G.; RAO, T. S. Optimization of post deposition annealing temperature of direct current magnetron reactive sputtered zirconium titanate thin films for refractory oxide applications. **Journaul of alloys and compounds**. v. 694, p. 694-702, 2017.

REDDY, Y. A. K.; KANG, I-K.; SHIN, Y. B.; LEE, H. C.; REDDY, P. S. Oxygen partial pressure and thermal annealing dependent properties of RF magnetron sputtered TiO₂-x films. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 32, p. 107-116, 2015.

ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N.; NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**. v. 4, p. 224-240, 2008.

ROBERTS, A. J.; MOFFITT. Trends in XPS instrumentation for industrial surface analysis and materials characterization. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. In press. 2018.

ROSENBLATT, G. **Canadin porcelain company limeted, semiconducting glaze compositio**, Int. CL. H01B 001/08. US. 3960779, 1976.

ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001.

RRUFF. Acesso em 09 de junho de 2017. Project Website Database of Raman Spectra, X-ray Diffraction and Chemistry Data for Minerals. Disponível em <http://rruff.info/tags=560/R150080>.

RRUFF. Acesso em 01 de dezembro de 2017. Project Website Database of Raman Spectra, X-ray Diffraction and Chemistry Data for Minerals. Disponível em <http://rruff.info/anatase/display=default/R060277>

SAKAI, N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces by the reciprocal of contact angle. **The Journal of physical chemistry. B.** v. 107, p. 1028-1035, 2003.

SAKAMOTO, M.; KUSANO, E.; MATSUDA, H. Structure modification of titanium oxide thin films by rf-plasma assistance in Ti–O₂ reactive dc and pulsed dc sputtering. **Thin Solid Films.** v. 531, p. 49-55, 2013.

SCHIMIDT, W. **Materiais elétricos: Isolantes e magnéticos.** 3. Ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, p. 166, 1986

SILLARS, R. W. **Electrical insulating materials and their application.** Londres: Peter Peregrinus, 1973.

SKOWRONSKI, L.; SZCZESNY, R.; ZDUNEK, K. Optical and microstructural characterization of amorphous-like Al₂O₃, SnO₂ and TiO₂ thin layers deposited using a pulse gas injection magnetron sputtering technique. **Thin Solid Films.** v. 632, p. 112-118, 2017 - a

SKOWRONSKI, L.; WACHOWIAK, A.; ZDUNEK, K.; TRZCINSKI, M.; NAPARTY, M. TiO₂ -based decorative coatings deposited on the AISI 316L stainless steel and glass using an industrial scale magnetron. **Thin Solid Films.** v. 627, p. 1-8, 2017 - b.

SOUZA, F. J.; NEVES, W. F.; ALARCON, O. E. Estudo da viabilidade de obtenção de isoladores elétricos a partir de resíduos de esmaltação. **Cerâmica.** v. 50, p. 217-224, 2004.

SUGAPRIYA, S.; SRIRAM, R.; LAKSHMI, S. Effect of annealing on TiO₂ nanoparticles. **Optik.** v. 124, p. 4971 – 4975, 2013.

TENA, G. M.; HERNÁNDEZ, R.; MONTOYA J. I. Failures in outdoor insulation caused by bird excrement. **Electric Power System Research.** v. 80, p. 716-722, 2010.

THOMAZINI, D. **Classificação da hidrofobicidade em isoladores elétricos poliméricos de alta tensão.** Tese de Doutorado da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

THORNTON, J.; HOFFMAN, D. Stress-related effects in thin films. **Thin Solid Films.** v. 171, p. 5-31, 1989.

TOBALDI, D. M.; GRAZIANI, L.; SEABRA, M. P.; HENNETIER, L.; FERREIRA, P.; QUAGLIARINI, E.; LABRINCHA, J. A. Functionalised exposed building

materials: self-cleaning, photocatalytic and biofouling abilities. **Ceramics international**. v. 43, p. 10316 – 10325, 2017.

TU, D.; LIU, X.; GAO, L.; LIU, Q. The dielectric behavior of plasma-treated insulator surfaces. **Conference Record of the 1990 IEEE International Symposium on Electrical Insulation**. p. 96-99, 1990.

XU, N.; LI, S.; LI, S.; XUE, Z.; YUAN, L.; ZHANG, J.; WANG, L. Preparation and properties of porous ceramic aggregates using electrical insulators waste. **Ceramics international**. v. 41, p. 5807-5811, 2015.

WACKER INDUSTRIES. Acesso em 11 de agosto de 2016. Disponível em vídeos: High-Voltage Test for Insulators of the University Zittau: <http://www.wacker.com/cms/en/industries/energy/transmission/transmission.jsp>

WAYCHUNAS, G.A.; KIM, C.S.; GILBERT, B.; ZHANG, H.; BANFIELD, J.F. Nanoparticle structure, surface structure and crystal chemistry. **Goldschmidt Conference Abstracts**. v. 70, p. A692, 2006.

WDOWIK, U. D.; TWARDOWSKA, A.; WĄSIK, M. Lattice dynamics of binary and ternary phases in Ti–Si–C system: A combined Raman spectroscopy and density functional theory study. **Materials chemistry and physics**. v. 168, p. 58-65. 2015.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and engineering chemistry**. v. 28, p. 988-994, 1936.

WORK WITH COLOR. Acesso em 09 de junho de 2016, disponível em color converter: <http://www.workwithcolor.com/color-converter-01.htm>

YAO, L.; HE, J. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – from surface engineering to functional surfaces. **Progress in Materials Science**. v. 61, p. 94-14, 2014.

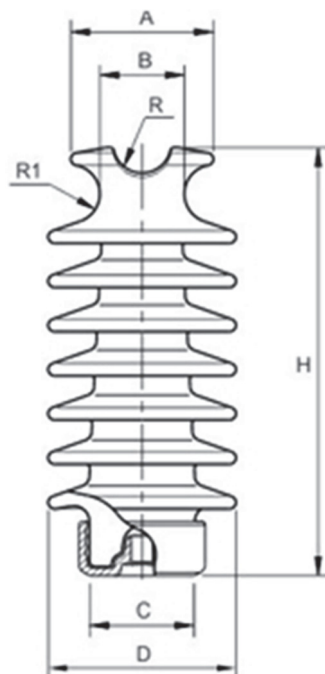
ZHANG, F.; ZHANG, R-J.; ZHENG, Y-X.; XU, Z-J.; ZHANG, D-X.; YU, X.; CHEN, L-Y. Contribution of thickness dependent void fraction and TiSi_xO_y interlayer to the optical properties of amorphous TiO_2 thin films. **Thin Solid Films**. v. 548, p. 275–279, 2013.

ZHANG, L.; SHI, L. Q.; HE, Z. J.; ZHANG, B.; LU, Y. F.; LIU, A.; WANG, B. Y. Deposition of dense and smooth Ti films using ECR plasma-assisted magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**. v. 203, p. 3356–3360, 2009.

ZOLTAN, T.; ROSALES, M.C.; YADAROLA, C. Reactive oxygen species quantification and their correlation with the photocatalytic activity of TiO_2 (anatase and rutile) sensitized with asymmetric porphyrins. **Journal of environmental chemical engineering**. v. 4, p. 3967 – 3980, 2016.

ZRIBI, M.; KANZARI, M.; REZIG, B. Structural, morphological and optical properties of thermal annealed TiO thin films. **Thin solid films**. v. 516, p. 1476–1479, 2008.

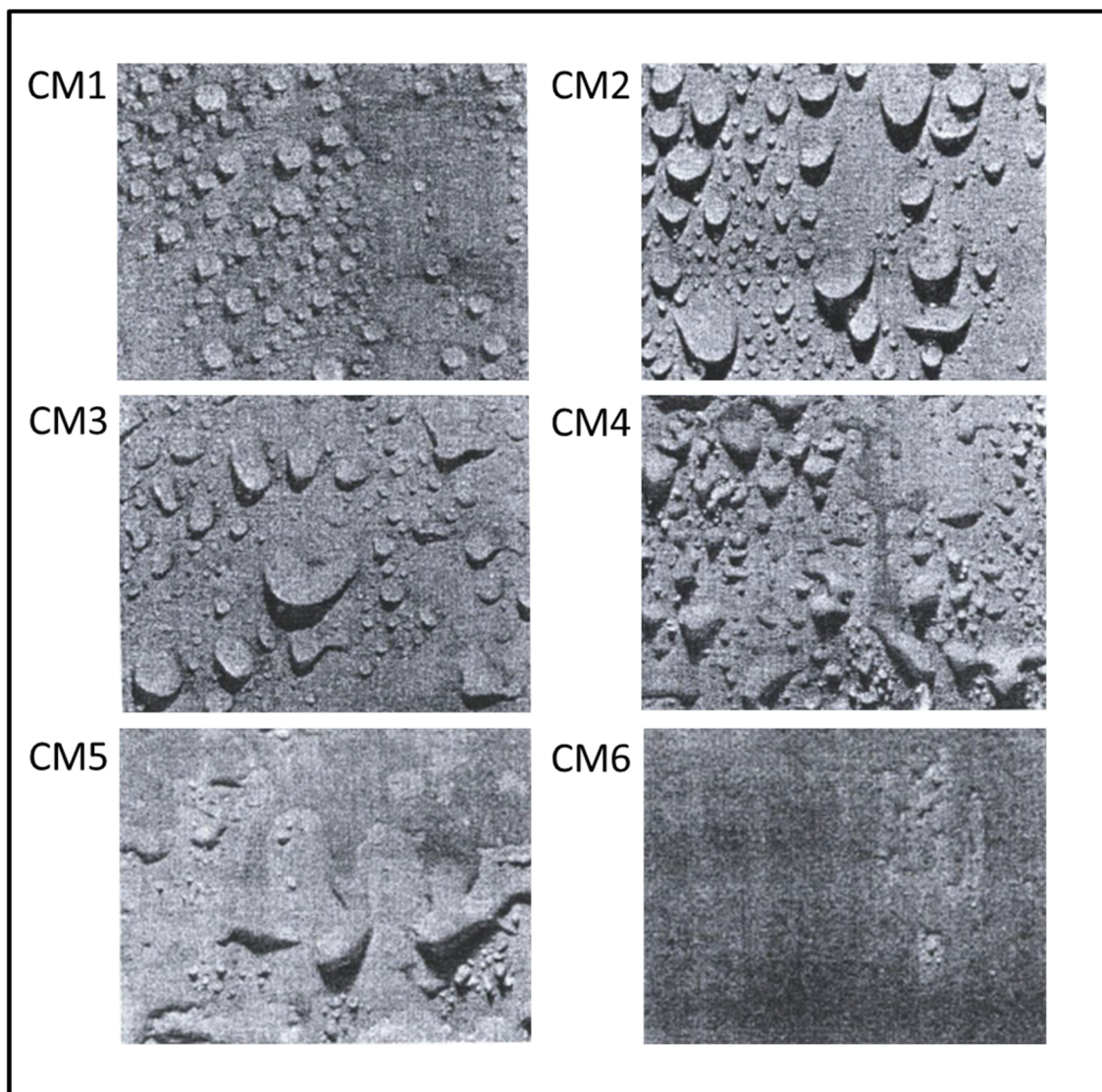
APÊNDICE 1 – CARACTERÍSTICAS CONSTRUTIVAS E ELÉTRICAS DE ISOLADORES CERÂMICOS TIPO PILAR, COMERCIAL, MARCA CST, PARTICIONADO PARA AMOSTRA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TITÂNIO.



Referência		804.1104
Norma nbr 12459.		PL8CA170L
Tensão suportável de imp. Atm. A seco.	KV	170
Tensão suportável de freq.. ind. Sob chuva.	KV	70
Carga de ruptura a flexão	KN	8,0
Distância de escoamento	mm	740
Distância de arco a seco	mm	310
Altura H	mm	370
Diâmetro nominal D	mm	160
Diâmetro da cabeça A	mm	80
Diâmetro do pescoço B	mm	60
Raio do entalhe da cabeça R	mm	14
Raio do sulco do pescoço R1	mm	14
Diâmetro da ferragem da base C	mm	90
Comprimento da rosca interna	mm	23
Diâmetro nominal do furo central – rosca ISO base		M20
Diâmetro nominal do furo central rosca UNC base	in	3/4
Peso líquido da peça	Kg	8,30

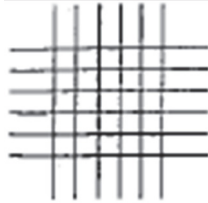
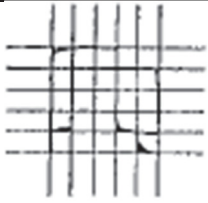


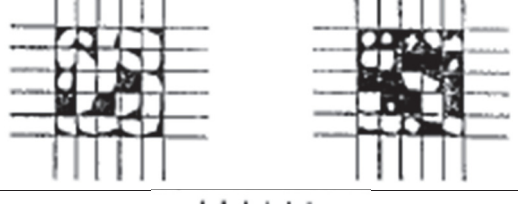
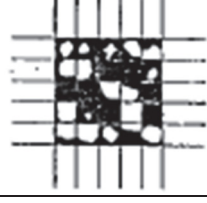
CST – isoladores Santa Terezinha. (2017). Acesso em 18 de abril de 2017, disponível em CST isoladores Santa Terezinha: <http://www.cst-isoladores.com.br/catalogo/pilar>.

APÊNDICE 2 – CLASSIFICAÇÃO DA MOLHABILIDADE SUPERFICIAL EM ACORDO COM NORMA DE REFERENCIA IEC 62073 PELO MÉTODO DO BORRIFADOR. CM1 E CM2 AMOSTRA HIDROFÓBICA. CM 3, CM4 E CM5 SEMIMOLHÁVEL E CM6 E CM7 SUPERFÍCIE HIDROFÍLICA.



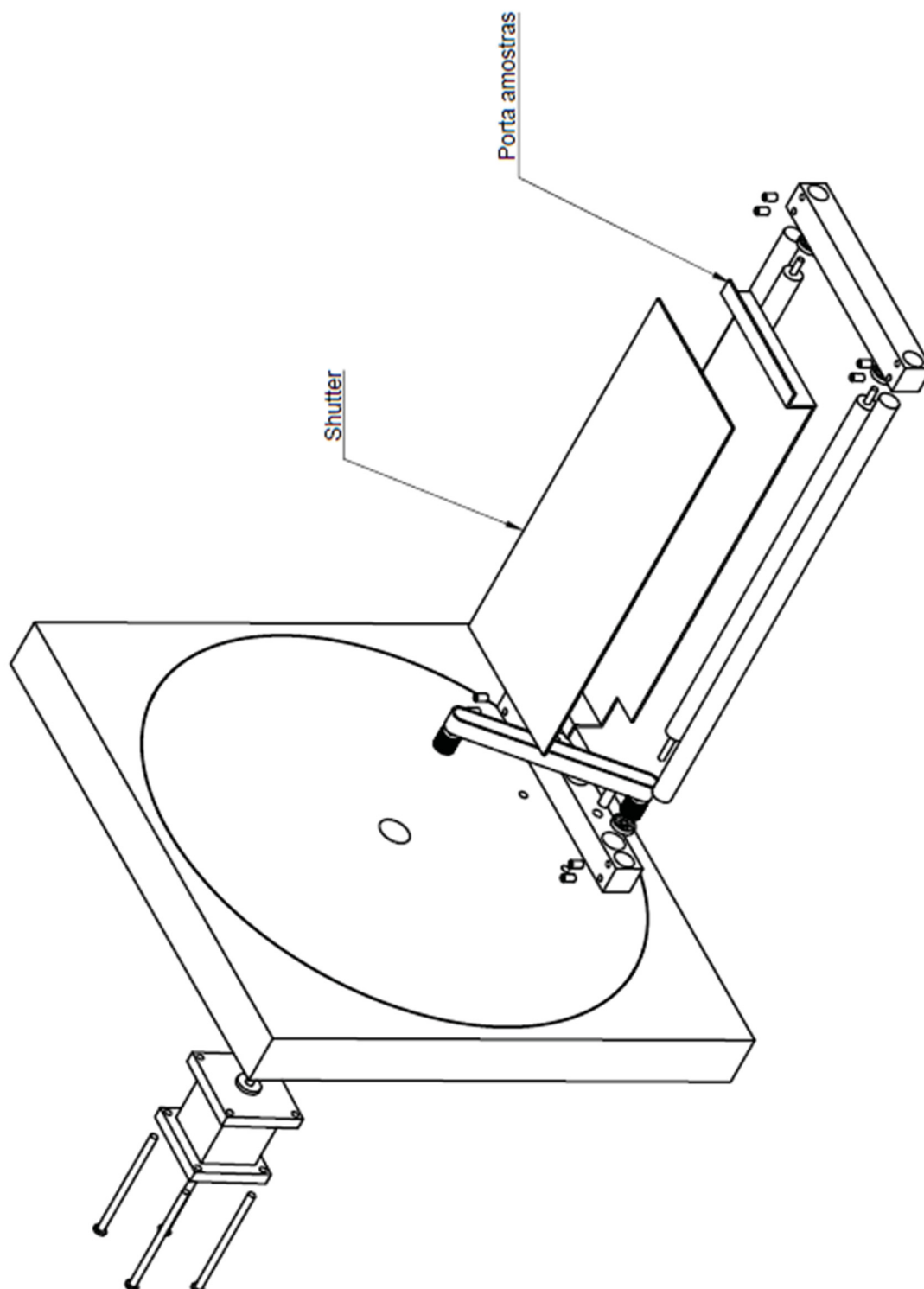
FONTE: ABNT, 2010.

APÊNDICE 3 – TABELA DE CLASSIFICAÇÃO DE ADERÊNCIA DE FILMES FINOS PELA TÉCNICA DE FITA ADESIVA (“TAPE TEST”), ANÁLISE QUALITATIVA.

Classificação	PERCENTUAL DA ÁREA REMOVIDA	Figura comparativa dos seis riscos proferidos nas amostras com deslocamento destacado em preto
5B	0%	
4B	Menor que 5%	
3B	5 – 15%	
2B	15 – 35%	
1B	35-65%	
0B	Maior que 65%	

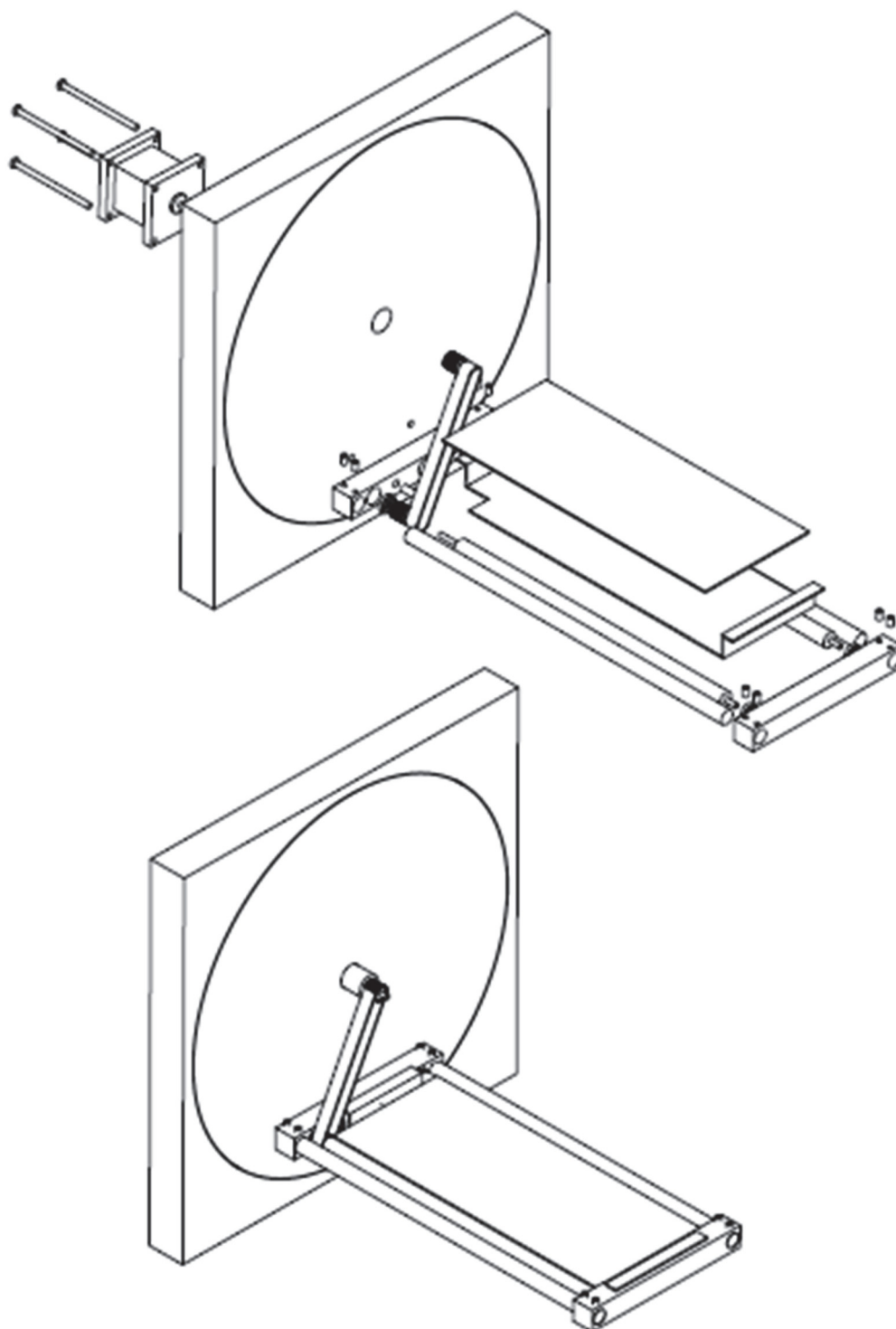
FONTE: ASTM, 2010.

APÊNDICE 4 – DESENHO DO SISTEMA SHUTTER PARA CORPOS DE PROVA DE AMOSTRAS MENORES EM VISTA EXPLODIDA DA ESTRUTURA DO SISTEMA ROTACIONAL.



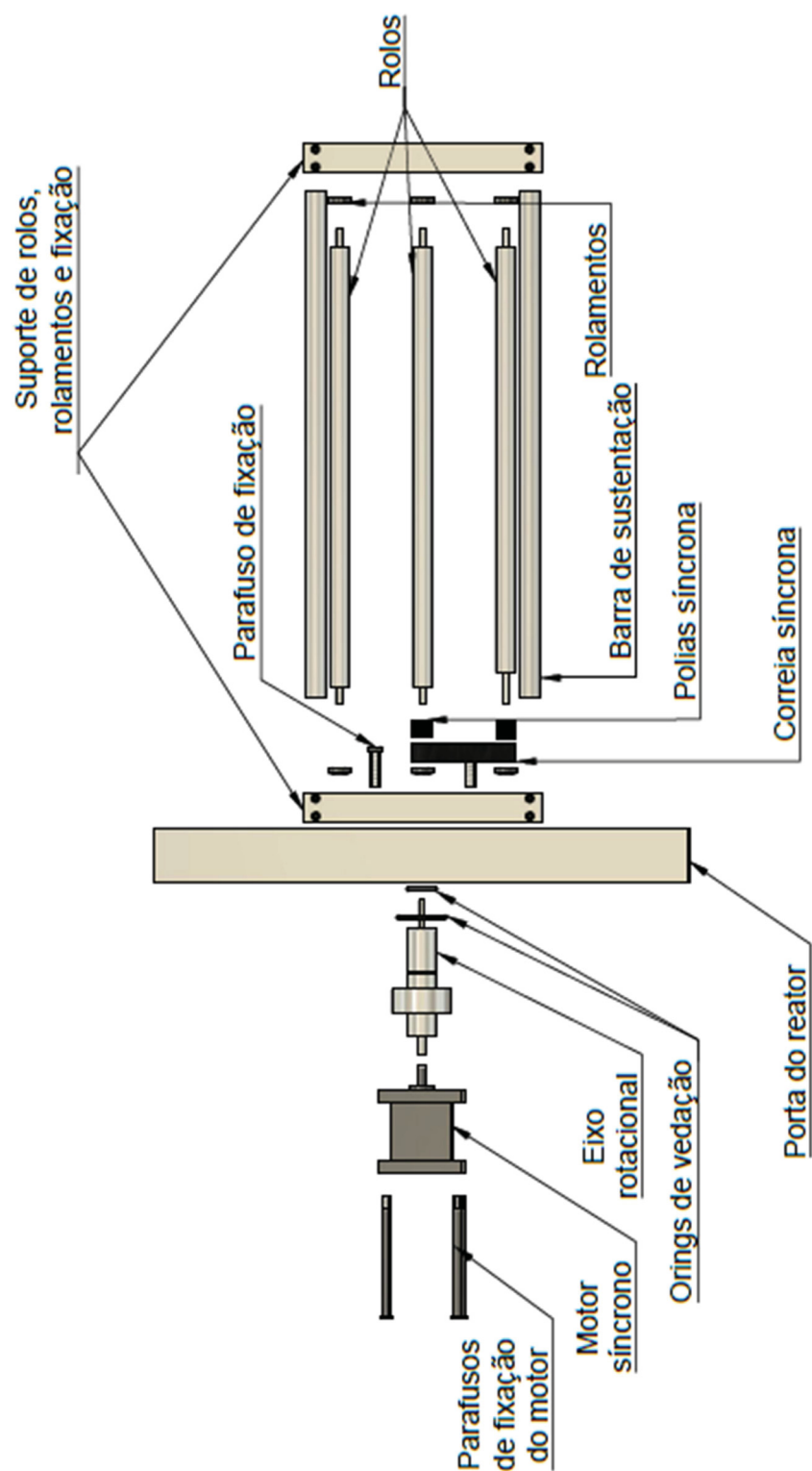
FONTE: o autor (2016).

APÊNDICE 5 – DESENHO DO SISTEMA TIPO SHUTTER, (A) VISTA EXPLODIDA E SISTEMA MONTADO (B).



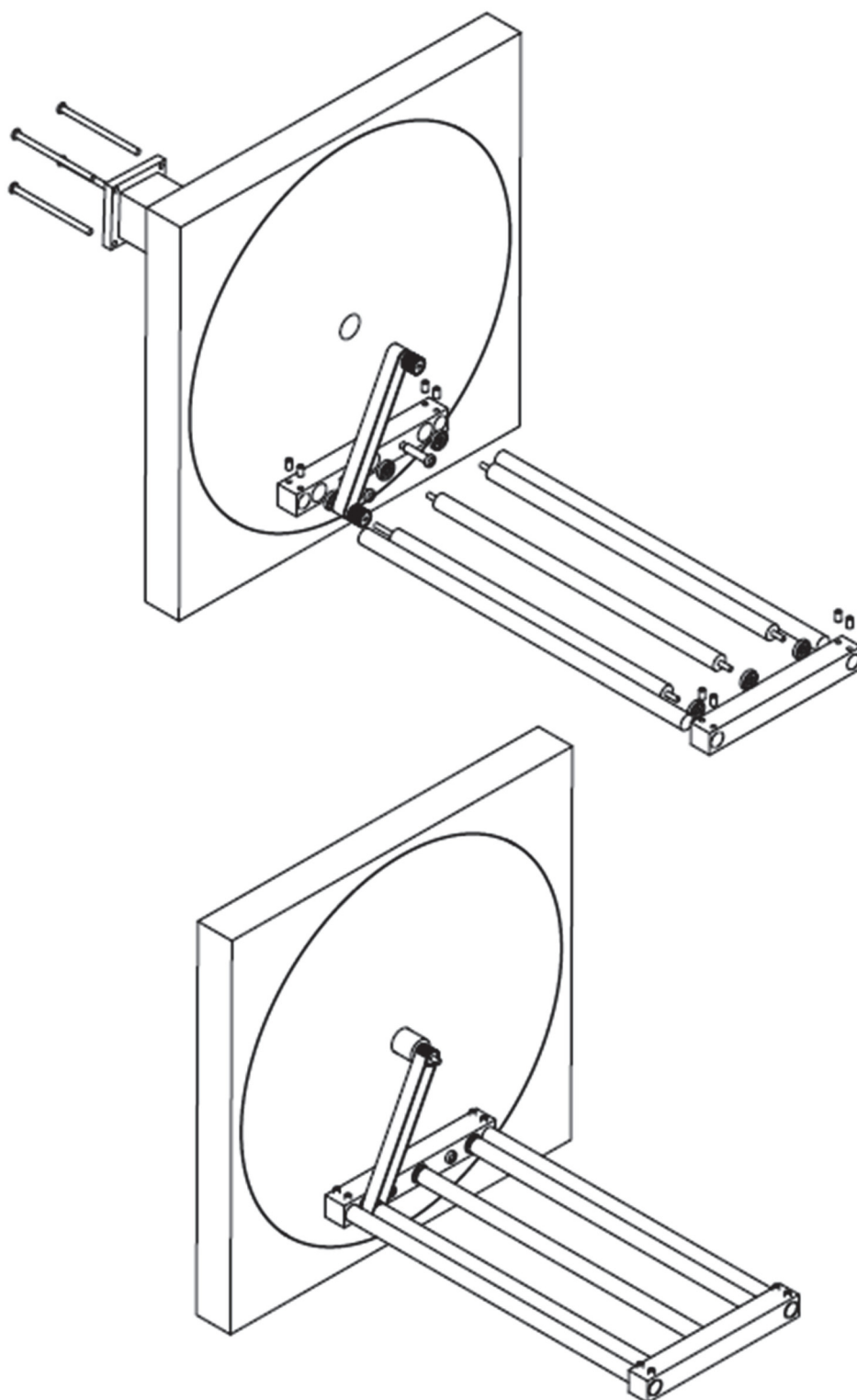
FONTE: o autor (2016).

APÊNDICE 6 – DESCRITIVO DO SISTEMA ROTACIONAL PARA AMOSTRAS DE GEOMETRIA CILÍNDRICA COM A INDICAÇÃO DAS PRINCIPAIS PARTES



FONTE: o autor (2016).

**APÊNDICE 7 – VISTA EXPLODIDA DO SISTEMA ROTACIONAL (A) E
DESENHO DO SISTEMA MONTADO NA PORTA DO REATOR.**



FONTE: o autor (2016).